

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-139553

(43)Date of publication of application : 20.05.1994

---

(51)Int.Cl.

G11B 5/706

H01F 1/047

---

(21)Application number : 04-284563

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.10.1992

(72)Inventor : INAMI HIROO  
ARAKI HIROAKI  
MASAKI KOICHI

---

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic recording medium having satisfactory electromagnetic transducing characteristics and high output especially at  $\leq 1\mu\text{m}$  short recording wavelength.

CONSTITUTION: When a magnetic layer contg. a magnetic substance dispersed in a binder is formed on a nonmagnetic flexible substrate to obtain a magnetic recording medium, powders of a ferromagnetic alloy based on  $\alpha\text{-Fe}$  are used as the magnetic substance. This powder has 1,620-2,100Oe coercive force Hc, 120-160emu/g saturation magnetization 60s, 48-65m<sup>2</sup>/g specific surface area measured by adsorption of gaseous N<sub>2</sub>, 0.08-0.21 $\mu\text{m}$  major axis size, 10-20 $\mu\text{m}$  minor axis size, 7-11 acicularity ratio and 110-170 $\text{\AA}$  crystallite size.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2946262

[Date of registration] 02.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the magnetic-recording medium which comes to prepare the magnetic layer which distributed the magnetic substance in the binder on a nonmagnetic flexibility base material 1620 or more·Oe 2100 or less Oe, it is said magnetic substance in the end of a ferromagnetic alloy powder  $\alpha$ -Fe is made into a subject. The coercive force  $H_c$  of the powder The magnetic-recording medium by which specific surface area according [ amount of saturation magnetization sigmas ] to 120 - 160 emu/g and  $N_2$  gas adsorption is characterized by microcrystal size being 110-170Å by 48-65m<sup>2</sup>/g, 0.08-0.21 micrometers of major-axis length, minor-axis length 10-20mmicro, and the needlelike ratios 7-11.

[Claim 2] 1720 or more·Oe 2000 or less Oe, the coercive force  $H_c$  in the end of a ferromagnetic alloy powder which makes said  $\alpha$ -Fe a subject A specific surface area according [ accord / amount of saturation magnetization sigmas / 122 - 140 emu/g / a remanence ratio ] to 0.48 to 0.51 and  $N_2$  gas adsorption 52-59m<sup>2</sup>/g, 0.1-0.18 micrometers of major-axis length, minor-axis length 10-18mmicro, the magnetic-recording medium given in the 1st term of a claim characterized by microcrystal size being 120-160Å in the needlelike ratios 7-11.

[Claim 3] The magnetic-recording medium given in the 1st term of a claim characterized by the average  $d$  of the magnetic layer thickness of said upper layer being 0.8 micrometers or less more greatly than 0.05 micrometers in the magnetic-recording medium which has at least two or more layers more than a bilayer which come to prepare the lower layer which mainly distributed minerals nonmagnetic powder in the binder, and the upper layer which distributed ferromagnetic powder in the binder on a nonmagnetic flexibility base material.

[Claim 4] The magnetic-recording medium given in the 3rd term of a claim which comes to prepare the upper layer which distributed ferromagnetic powder in the binder while said lower layer which distributed said minerals nonmagnetic powder in the binder was in the damp or wet condition.

[Claim 5] A magnetic-recording medium the 1st term of a claim characterized by being in the end of a ferromagnetic alloy powder Fe obtained when said magnetic substance returns from spindle mold goethite is used as a principal component - given in the 4th term.

[Claim 6] The magnetic-recording medium given in the 5th term of a claim by which the amount of the fusibility Na salt which is used for the magnetic layer furthest than a nonmagnetic base material, and which is contained in the end of a ferromagnetic alloy powder is characterized by 50 ppm or more being 700 ppm or less.

[Claim 7] It is the magnetic-recording medium given in the 3rd term of a claim by which the minerals nonmagnetic powder used for said lower layer is one or more sorts chosen from titanium oxide, rouge ( $\alpha$  hematite), a barium sulfate, and an aluminum oxide, and it is characterized by mean particle diameter being 0.05-0.3 micrometers of major-axis length, and minor-axis length 5mmicro-30mmicro when needlelike, 0.08 micrometers or less and in the case of-like [ grain ].

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] As for this invention, a magnetic-recording medium, especially record wavelength are related with the spreading mold magnetic-recording medium of high density 1 micrometer or less.

[0002]

[Description of the Prior Art] The magnetic-recording medium is widely used as the tape for sound recording, a

video tape, a computer tape, a disk, etc. Densification of the magnetic-recording medium is carried out every year, record wavelength is short and the recording method is also examined from the analog form to the digital method. It is a magnetic layer to the demand of this densification. Although the magnetic-recording medium using a metal thin film is proposed, it is not enough in respect of practical use dependability, such as productivity and corrosion, and the direction of the so-called spreading type which distributed ferromagnetic powder in the binder and was applied on the base material of magnetic-recording medium is excellent. However, to a metal thin film, since whenever [ restoration / of the magnetic substance ] is low as for a spreading mold, a magnetic parametric performance is inferior in it. It is the magnetic layer which distributed a ferromagnetic iron oxide, Co denaturation ferromagnetism iron oxide,  $\text{CrO}_2$ , and the end of a ferromagnetic alloy powder in the binder as a spreading mold magnetic-recording medium. What was painted on the nonmagnetic base material is used widely.

[0003] Examination which uses the end of a ferromagnetic alloy powder especially as the magnetic substance for the improvement in the engine performance of these high density spreading mold magnetic-recording media has been performed wholeheartedly. The coercive force ( $H_c$ ) of the magnetic substance could also use the elimination and over-writing fitness top satisfactory to about 2100 Oe extent by finding out that to which the saturation magnetic flux density of a head exceeds 10000 gauss, and making a magnetic layer thin by technique like JP,63-187418,A in recent years, although the optimum value had 1400-1600Oe by the conventional 8mm video. For this reason, the magnetic substance high [  $H_c$  ] is desired more increasingly.

[0004] However, although it is effective to lengthen the major-axis length when it is the alloy needlelike magnetic substance which shape anisotropy governs in order to make  $H_c$  high, if major-axis length is lengthened, the grain size of the magnetic substance will become large, a noise increases, and a short wavelength output declines. For this reason, it is necessary to make coercive force high, maintaining the grain size of the magnetic substance at a particle. For that, keeping major-axis length short, minor-axis length and microcrystal size must be made small, and a needlelike ratio must be made into a certain fixed value. The optimal value for each will exist in  $H_c$ , needlelike ratio, and major-axis length, minor-axis length, and microcrystal size. Moreover, although its magnetization of a magnetic-recording medium is inadequate if sigmas is not high to some extent, and it is better as high also in order to secure a short wavelength output, there is an optimum value on microcrystal size or balance with demagnetization. Although it is good the more the more it is better as  $H_c$  and sigmas are high, if the magnetic substance is independent in this way, and major-axis length, minor-axis length, and microcrystal size are small because of the improvement in a short wavelength output, and noise reduction Although  $H_c$  and grain size have an opposite relation and the BET adsorption method specific surface area by  $\text{N}_2$  gas is also closely connected with grain size Furthermore, in order to raise  $H_c$ , there must be little surface pore, and in order to make  $H_c$  high, the optimum point delicate to each that as small the one of specific surface area as possible is good to grain size exists rather.

[0005] Moreover, in the digital storage medium by which utilization is progressing in recent years, since a mutual intervention arises between the flux reversal which adjoins in the flux reversal of continuous high density, lowering of output peak value and a gap of a peak location arise to an isolated reversal wave and it becomes the cause of a detection error (error), improvement in recording density has been barred. In order to solve this and to raise recording density, it is necessary to make small half-value width of an isolated reversal wave, and to make interference during agreement small. Although it turned out that for that magnetic layer thickness is made thin, that  $B_r/H_c$  is made small, and that surface roughness reduction is effective, about how this is attained concretely, it was not yet known.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is that a magnetic parametric performance offers a good magnetic-recording medium, and especially record wavelength is that the short wavelength output of 1 micrometer or less offers a high magnetic-recording medium.

[0007]

[Means for Solving the Problem] We let the experiment which makes the above magnetic substance and its magnetic-recording medium pass. In the magnetic-recording medium which comes to prepare the magnetic layer which distributed the magnetic substance in the binder on a nonmagnetic flexibility base material as a result of searching for the delicate balance of Hc, sigmas, major-axis length, minor-axis length, needlelike ratio, and microcrystal size and specific surface area It is said magnetic substance in the end of a ferromagnetic alloy powder alpha-Fe is made into a subject. The powder coercive force Hc Below or more 1620 2100Oe (oersted) A specific surface area according [ amount of saturation magnetization sigmas ] to 120 · 150 emu/g and N2 gas adsorption 48-60m2/g, That microcrystal size is 110-170A in 0.08-0.21 micrometers of major-axis length, minor-axis length 10-20mmicro, and the needlelike ratios 7-11 found out that all the magnetic-recording medium property balance top was good.

[0008] That is, if the extremely excellent effectiveness is demonstrated and Hc specifically exceeds 2100Oe(s) by balance of the range of above-mentioned specification [ this invention ], the recording characteristic and elimination property of a magnetic-recording medium will deteriorate, and a satisfactory short wavelength output will not be obtained. A short wavelength output declines that Hc is less than 1620 Oes, and sufficient area recording density is not obtained. The saturation magnetization of a magnetic-recording medium is inadequate in saturation magnetization sigmas being less than 120 emu/g, when an output declines and saturation magnetization exceeds 150 emu/g, demagnetization is remarkable, and minor-axis length and microcrystal size tend to become large, and desired atomization cannot be achieved. Although based also on the grain child size in which grain size turns into large as specific surface area is under 48m2/g, a noise increases, a short wavelength output falls to, and specific surface area exceeds 60m2/g, since it is very a particle, distribution becomes difficult, and surface pore increases, and desired Hc is not obtained. Magnetic-substance condensation of eye backlash which is a particle as major-axis length is less than 0.08 micrometers occurs, and distribution becomes difficult. Moreover, by less than 0.08 micrometers, major-axis length is based on shape anisotropy as a needlelike ratio is less than seven. Desired Hc cannot be obtained in the alloy magnetic substance. Minor-axis length is also the same, if it becomes less than [ 10mmicro ], superparamagnetism will become dominant, desired Hc will not be obtained, the rate that the thickness of an oxide film occupies to the whole will increase, and sigmas will fall. The field which superparamagnetism governs is approached like [ microcrystal size / in less than 110A ] minor-axis length, and desired Hc is not obtained. If major-axis length exceeds 0.21 micrometers, grain size will become large and noise figure and a short wavelength output will decline. If minor-axis length and microcrystal size are too large respectively, by relation with major-axis length, a needlelike ratio will fall and desired Hc will not be obtained. As mentioned above, having considered the balance of a magnetic-substance property, we found out experimentally that the very narrow range was desirable range.

[0009] The ferromagnetic alloy impalpable powder which uses Fe, or nickel or Co as a principal component (65 % of the weight or more) as the magnetic substance used for this invention can be used. alphaFe is a principal component preferably and it is desirable that nickel is less than [ 10wt% ] and Co is less than [ 30wt% ]. Atoms, such as calcium, aluminum, Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, P, Co, Mn, Zn, nickel, Sr, B, and Sm, may be included in these ferromagnetic powder in addition to a predetermined atom. You may process beforehand before distribution with the dispersant stated to such ferromagnetic impalpable powder later, lubricant, a surfactant, an antistatic agent, etc. Specifically JP,44-14090,B, JP,45-18372,B, JP,47-22062,B, JP,47-22513,B, JP,46-28466,B, JP,46-38755,B, JP,47-4286,B, JP,47-12422,B, JP,47-17284,B, JP,47-18509,B, JP,47-18573,B, It is indicated by JP,39-10307,B, JP,48-39639,B, a U.S. Pat. No. 3026215 number description, this No. 3031341 description, this No. 3100194 description, this No. 3242005 description, this No. 3389014 description, etc.

[0010] About ferromagnetic alloy impalpable powder, a small amount of hydroxide or an oxide may also be

included in the above-mentioned magnetic substance. What was obtained by the well-known manufacture approach of ferromagnetic alloy impalpable powder can be used, and the following approach can be raised. How to return with reducibility gases, such as 1, a compound organic-acid salt (mainly oxalate), and hydrogen, 2, the method of returning an iron oxide with reducibility gases, such as hydrogen, and obtaining Fe or a Fe-Co particle, It is the approach of evaporating 3, the approach of pyrolyzing a metal-carbonyl compound, the approach of adding reducing agents, such as a sodium borohydride, hypophosphite, or a hydrazine, in the water solution of a ferromagnetic metal, and returning to it, 4, and a metal in low-pressure inert gas, and obtaining impalpable powder etc. thus, the approach of drying, after \*\*\*\*(ing) to a well-known gradual oxidation treatment, i.e., an organic solvent, the end of a ferromagnetic alloy powder it be obtained, 5, and the alloy magnetism powder obtain by returning especially spindle mold goethite be desirable, and the 1st iron salt (for example,  $\text{FeCl}_2$ ) and NaOH and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  water solution be make to react in the state of pH 5-8, and this oxidize at the temperature beyond ordinary temperature further, blowing air. subsequently, the finishing agent by Zn, aluminum, nickel, Si, Co, Nd, etc. after the filter press etc. removes NaCl and NaOH and a well-known flocculant, and a sintering inhibitor (silicate, an aluminum salt, magnesium salt, calcium salt) -- in addition, surface treatment is performed in an alkali condition. After that, with an Oliver filter etc., a vacuum filtration is performed and it returns by corning and drying. A standing type reducing furnace or a fluid bed type reducing furnace may be used for reduction. Reduced temperature is performed in the hydrogen air current controlled at about 300-500 degrees C. Then, although what gave any of the approach of drying after sending in oxygen content gas after this is immersed in an organic solvent, although gradual oxidation is performed in order to form an oxide film in an alloy, and forming an oxide film in a front face, and the approach of adjusting the partial pressure of oxygen gas and inert gas not using an organic solvent, and forming an oxide film in a front face can be used, since it is made that an oxide film [ carry / by gaseous phase reaction ] is more uniform, it is desirable. A spindle mold means the form similar to a spindle (it loads), i.e., the form where cylindrical ends sharpened, here. That is, the form where it is thick in the center and yarn was thinly wound around the cylinder-like winding core at both ends is said. Whenever [ restoration ] improves and is notably desirable by considering as such a spindle mold.

[0011] If the magnetic-substance particle of the magnetic layer of this invention is expressed with the specific surface area by the BET adsorption method, it will be 48-65 $\text{m}^2/\text{g}$  and will be 52-59 $\text{m}^2/\text{g}$  preferably. A noise becomes high under by 48 $\text{m}^2/\text{g}$ , and front-face nature is hard to obtain and is not more desirable than 66 $\text{m}^2/\text{g}$  in size. The microcrystal size of the magnetic-substance particle of the magnetic layer of this invention is 100-180Å, and is 120-170Å preferably. 120 or more emu/g is desirable still more desirable, and sigmas is 120 emu/g · 160 emu/g. 1600 or more Oes and 2100 Oes or less are desirable still more desirable, and coercive force is 1700 or more-Oe 2000 or less Oe. 15 or less [ 5 or more ] are desirable still more desirable, and the needlelike ratio of the magnetic substance is 12 or less [ 7 or more ]. remanence ratio = $\sigma_r/\sigma_s$  of magnetic powder -- 0.45 to 0.55 -- it is 0.47-0.52 preferably. As for the water content of the magnetic substance, it is desirable to consider as 0.01 - 2 % of the weight. It is desirable to optimize the water content of the magnetic substance according to the class of binder. It becomes difficult for oxidation to tend to progress like the consolidation fault of the magnetic substance, if ml of bulk density is desirable in 0.2-0.7g /and it carries out [ ml ] in 0.7g /or more, and to obtain desired Hc and sigmas, since passage of reducing gas is inadequate. In bulk density 0.2g [ /ml ] or less, distribution tends to become imperfection.

[0012] Although the higher one of the ignition point of the alloy magnetic substance is desirable in order to suppress demagnetization of the magnetic substance as much as possible, it is accompanied by the evil of sigmas lowering with the thickness of an oxide film. If the ignition point of the alloy magnetic substance is 90 degrees C or more in general, it is enough. As for pH of the magnetic substance, optimizing with combination with the binder to be used is desirable. Although the range is 4-12, it is 6-10 preferably. The magnetic substance may perform surface treatment with aluminum, Si, P, or these oxides if needed. The amount is 0.1 - 10 % of the

weight to the magnetic substance, and silicon of aluminum is [ an amount / 3 or less % of the weight ] especially preferably desirable one to 5% of the weight. When surface treatment is performed, adsorption of lubricant, such as a fatty acid, becomes 110mg / 1g of magnetic substance or less and is desirable. 80-110mg / 1g of magnetic substance of especially the amount of adsorption of stearin acid is desirable. A property will not be affected especially if it is 200 ppm or less, although inorganic ion of fusibility, such as Na, calcium, Fe, nickel, and Sr, may be included in the magnetic substance. When 200 ppm was exceeded and being saved with a mothball or a high-humidity state, a salt deposits on a magnetic layer front face, and it becomes the cause of head blinding or poor transit.

[0013] Moreover, the magnetic substance used for this invention is desirable, and the way with few holes of the value is below 5 capacity % still more preferably below 20 capacity %. Moreover, although the shape of a needle, a cylinder, fusiform, and a grain of rice and any are sufficient as long as it satisfies the property about grain size which showed the configuration previously, especially a spindle mold is desirable. In order to attain 0.6 or less SFD (Switching Field Distribution) of this magnetic substance, it is necessary to make small distribution of Hc of the magnetic substance, and distribution of size.

[0014] As a binder used for this invention, well-known thermoplastic system resin, heat-curing system resin, reaction type resin, and such mixture are used conventionally. As thermoplastic system resin, glass transition temperature is -100-150 degrees C, and number average molecular weight is 1000-200000, and the thing 10000-100000, and whose polymerization degree are about 50 to about 1000 preferably. As such an example, there are a polymer which contains a vinyl chloride, vinyl acetate, vinyl alcohol, a maleic acid, an AKURURI acid, acrylic ester, a vinylidene chloride, acrylonitrile, a methacrylic acid, methacrylic ester, styrene, a butadiene, ethylene, vinyl butyral, a vinyl acetal, vinyl ether, etc. as a configuration unit or a copolymer, polyurethane resin, and various rubber system resin. Moreover, as thermosetting resin or reaction type resin, the mixture of phenol resin, an epoxy resin, polyurethane hardening mold resin, a urea-resin, melamine resin, alkyd resin, acrylic reaction resin, formaldehyde resins, silicone resin, epoxy-polyamide resin, polyester resin, and an isocyanate prepolymer, the mixture of polyester polio-RU and the poly isocyanate, the mixture of polyurethane and the poly isocyanate, etc. are raised. These resin is indicated by the "plastics handbook" of the Asakura Publishing issuance at the detail. Moreover, it is also possible to use well-known electron ray hardening mold resin for the upper layer or a lower layer. These example and its manufacture approach are indicated by JP,62-256219,A at the detail. Although it can be combined and used, the above resin's being independent, or the combination of vinyl chloride resin, vinyl chloride vinyl acetate resin, vinyl chloride vinyl acetate vinyl alcohol resin, and the at least one sort and polyurethane resin that are chosen from vinyl chloride vinyl acetate maleic-anhydride copolymers or the thing which combined the poly isocyanate with these is raised as a desirable thing.

[0015] The structure of polyurethane resin can use well-known things, such as polyester polyurethane, polyether polyurethane, polyether polyester polyurethane, polycarbonate polyurethane, polyester polycarbonate polyurethane, and poly caprolactone polyurethane. The need is accepted in order to acquire more excellent dispersibility and endurance about all the binders shown here. COOM, SO<sub>3</sub>M, OSO<sub>3</sub>M, P=O (OM)<sub>2</sub>, and O-P=O (OM) -- two (per above -- M -- a hydrogen atom --) or it is desirable to use \*\* which introduced at least one or more polar groups chosen from an alkali-metal base, OH and NR<sub>2</sub>, N+R<sub>3</sub> (R is hydrocarbon group) epoxy group, SH, CN, etc. by copolymerization or the addition reaction. The amount of such a polar group is 10<sup>-1</sup> to ten - eight mols/g, and is 10<sup>-2</sup> to ten - six mols/g preferably.

[0016] As a concrete example of these binders used for this invention, it is uni-ONKA-cutting tool company make. VAGH, VYHH, VMCH, VAGF, VAGD, VROH, VYES, VYNC, VMCC, XYHL, XYSG, PKHH, PKHJ, PKHC, PKFE, the Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make, MPR-TA, MPR-TA5, MPR-TAL, MPR-TSN, MPR-TMF, MPR-TS, MPR-TM, MPR-TAO, and 1000by electrochemistry company W, DX80, DX81 and DX82, DX83,100FD, the Nippon Zeon Co., Ltd. make -- MR-105, MR110, MR-121, and MR100,400X110A --



NIPPORAN N2301, N2302, and N2304 by the Japanese polyurethane company, Dainippon Ink bread-making DEKKUSU T-5105, T-R3080, T-5201, the bar knock D-400, D-210-80, Chris Bon 6109 and 7209, Byron UR8200 by Toyobo Co., Ltd., UR8300, UR-8600, UR-5500, UR-4300, RV530 and RV280, great Nissei-ized company make, the DAIFE lamins 4020, 5020, 5100, 5300, 9020, 9022, and 7020, the Mitsubishi Kasei Corp. make, MX5004, and Mitsuhiro -- formation -- shrine make, SAMPUREN SP-150, the Asahi Chemical Co., Ltd. make, saran F310 and F210, etc. are raised.

[0017] the binder used for the magnetic layer of this invention -- the magnetic substance -- receiving -- the range of 5 - 50wt% -- it is preferably used in 10 - 30wt%. When using vinyl chloride system resin and using polyurethane resin \*\* 5 - 40wt%, as for the poly isocyanate, it is desirable to use combining these in 2 - 20wt% 2 - 20wt%. In this invention, 0.05-10kg/cm<sup>2</sup> of rupture stress is [ -50-100 degrees C and elongation after fracture / 0.05-10kg/cm<sup>2</sup> and the yield point ] desirable [ glass transition temperature ] 100 to 2000%, when using polyurethane. The magnetic-recording medium of this invention does not care about the configuration more than a bilayer at all. Therefore, of course, it is possible to change the amount of binders, the vinyl chloride system resin occupied in a binder, polyurethane resin, the poly isocyanate or the amount of the other resin, the molecular weight of each resin which forms a magnetic layer, the amount of polar groups, or the physical property of resin described previously by the lower layer non-magnetic layer and the upper magnetic layer if needed.

[0018] As poly isocyanate used for this invention, the poly isocyanate generated by isocyanates, such as tolylene diisocyanate, 4-4'-diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, xylylene diisocyanate, naphthylene-1,5-diisocyanate, ortho toluidine diisocyanate, isophorone diisocyanate, and triphenylmethane triisocyanate, the product with such isocyanates and polyalcohols, and the condensation of isocyanates can be used. As a trade name by which such isocyanates are marketed Japanese polyurethane company make, Coronate L, Coronate HL, coronate 2030, coronate 2031, MIRIONE-TO MR MIRIONE-TO MTL The Takeda Chemical, Ltd. make, TAKENE-TO D-102, D-110 N TAKENE-TO, TAKENE-TO D-200, TAKENE-TO D-202, the Sumitomo Bayer make, There are Desmodur L, Desmodur IL, Desmodur N Desmodur HL, etc., and the upper layer and a lower layer can use these in two or the combination beyond it using an independent or hardening reactant difference.

[0019] The carbon black used for the magnetic layer of this invention can use the furnace for rubber, Sir Mull for rubber, the black for colors, acetylene black, etc. specific surface area -- 5-500m<sup>2</sup>/g and DBP oil absorption -- 10-400ml / 100g, and particle diameter -- 5mmicro-300m -- 0.1-1g/ml ] \*\* of tap density is [ micro and pH / 2-10, and water content ] desirable 0.1 to 10% of the weight. As a concrete example of the carbon black used for this invention, the Cabot Corp. make, BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 700, VULCAN XC-72, Asahi carbon company make, # 80, #60, #55, #50, #35, Mitsubishi Kasei industrial company make, #2400B, #2300, #900, #1000#30, #40, #10B, made in KONROMBIKA-Bonn, CONDUCTEX SC, RAVEN 150, 50, 40, 15, etc. are raised. It does not matter even if it uses what graphite-ized surface [ a part of ] even if it carried out surface treatment, or it used carbon black by resin with the dispersant etc., having graft-ized it. Moreover, before adding carbon black in magnetic coatings, a binder may distribute beforehand. These carbon black can be used in independence or combination. When using carbon black, it is desirable to use in 0.1 - 30% of the weight to the magnetic substance of an amount. Carbon black has work of electrification prevention of a magnetic layer, coefficient-of-friction reduction, protection-from-light nature grant, the improvement in film on the strength, etc., and these change with carbon black to be used. Therefore, of course, it is possible to use properly according to the object based on many properties which these carbon black used for this invention changed the class, an amount, and combination in the upper layer and a lower layer, and were shown in the points, such as grain size, oil absorption, electric conductivity, and pH. For example, by using conductive high carbon black for a lower layer, electrification is prevented, carbon black with large particle diameter is used for a magnetic layer, and lowering coefficient of friction etc. is raised. The carbon black which can be used by the magnetic layer of this

invention is for example, "carbon black handbook" carbon black association editing. It can be made reference.

[0020] Although, as for the organic powder used for the magnetic layer of this invention, acrylic styrene resin powder, benzoguanamine resin powder, melamine system resin powder, and phthalocyanine pigment are mentioned, polyolefine system resin powder, polyester system resin powder, polyamide system resin powder, polyimide system resin powder, and polyfluoroethylene resin are used. The process can use what is being described at JP,62-18564,A and JP,60-255827,A.

[0021] As an abrasive material used for the magnetic layer of this invention, alpha-alumina of 90% or more of rates of pregelatinization, beta-alumina, silicon carbide, chrome oxide, cerium oxide, alpha-ferrous oxide, corundum, a synthetic diamond, silicon nitride, a silicon carbide CHITANKA-cutting tool, titanium oxide, a silicon dioxide, boron nitride, etc. are used mainly in that a with a Mohs hardness of six or more well-known ingredient is independent or combination. Moreover, the complex (what carried out surface treatment of the abrasive material by other abrasive materials) of these abrasive materials may be used. Although the compounds or elements other than a principal component may be contained in these abrasive materials, if a principal component is 90 % of the weight or more, there will be instead of [ no ] in effectiveness. Although the grain size of these abrasive materials has desirable 0.01-2 micrometers, the abrasive material from which grain size differs if needed is combinable, or an independent abrasive material can also make particle size distribution large, and can also give the same effectiveness. 1-30m<sup>2</sup>/g\*\* of pH is [ 0.3-2g / ml / and water content / 2-11, and specific surface area ] desirable [ tap density ] 0.1 to 5% of the weight. Although the shape of a needle, a globular shape, and a die and \*\*\*\*\* are sufficient as the configuration of the abrasive material used for this invention, polish nature is high and what has an angle in a part of configuration is desirable.

[0022] As a concrete example of the abrasive material used for this invention, the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, AKP-20, AKP-30, AKP-50, HIT-50, Hit-55, Hit-80G, HIT-100, the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make, G5 and G7, S-1, the Toda Kogyo Corp. make, TF-100, TF-140, etc. are raised. Of course, it is possible for the abrasive material used for this invention to change a class, an amount, and combination in the upper layer and a lower layer, and to use properly according to the object. After carrying out distributed processing of these abrasive materials with a binder beforehand, they may be added in a magnetic coating. As for the abrasive material which exists in the magnetic layer front face and magnetic layer end face of a magnetic-recording medium of this invention, or more [ 100-micrometer ] five pieces / 2 are desirable.

[0023] The thing which is used for this invention and which has the lubrication effectiveness, the antistatic effectiveness, a dispersion effect, the plastic effectiveness, etc. as an additive is used. Molybdenum disulfide, tungsten disulfide graphite, boron nitride, Silicone, fatty-acid denaturation silicone with graphite fluoride, silicone oil, and a polar group, Fluorine content silicone, fluorine content alcohol, fluorine content ester, Polyolefine, polyglycol, alkyl phosphoric ester, and its alkali-metal salt, Alkyl-sulfuric-acid ester and its alkali-metal salt, a polyphenyl ether, Fluorine content alkyl-sulfuric-acid ester and its alkali-metal salt, the a little salt machine nature fatty acid of carbon numbers 10-24 (although an unsaturated bond is included) moreover, you may branch -- and -- these -- a metal salt (Li, Na, K, Cu, etc.) Or monovalence [ of carbon numbers 12-22 ], bivalence, trivalence, tetravalence, and pentavalent \*\* hexahydric alcohol, (Although an unsaturated bond is included, it does not matter even if it has branched), and the alkoxy alcohol of carbon numbers 12-22, The monovalence of the a little salt machine nature fatty acid (although an unsaturated bond is included, it does not matter even if it has branched) of carbon numbers 10-24, and carbon numbers 2-12, Any one of the bivalence, trivalence, tetravalence, and pentavalent \*\* hexahydric alcohol (although an unsaturated bond is included) Moreover, the mono-fatty acid ester, Ji fatty acid ester, or trifatty acid ester which consists of having branched, The fatty acid ester of the monoalkyl ether of an alkylene oxide polymerization object, the fatty-acid amide of carbon numbers 8-22, the fatty amine of carbon numbers 8-22, etc. can be used. As these examples, they are a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, behenic acid, butyl stearate, oleic acid, linolic acid, a linolenic acid, an elaidic acid, stearin acid octyl, stearin acid amyl, stearin acid iso octyl,



myristic acid octyl, stearin acid butoxy ethyl, anhydro sorbitan monostearate, and anhydro sorbitan distearate. Anhydro sorbitan tristearate, oleyl alcohol, lauryl alcohol, \*\*\*\*\*. Moreover, an alkylene oxide system, a glycerol system, a glycidol system, an alkylphenol ethyleneoxide adduct, A nonionic surface active agent [ of \*\* ], annular amine, and ester amide, and quarternary ammonium salt A hydantoin derivative, heterocycles, phosphonium, or sulfonium The cation system surface active agent of \*\*, a carboxylic acid, sulfonic acid, phosphoric acid, a sulfate radical, Amphoteric surface active agents, such as a sulfuric acid of the anionic surface active agent containing acidic groups, such as a phosphoric ester radical, amino acid, aminosulfonic acid, and amino alcohol or phosphoric ester, and an alkyl BEDAIN mold, etc. can be used.

[0024] These surfactants are indicated by the "surfactant handbook" (Sangyo Tosho Publishing Co., Ltd. issuance) at the detail. these lubricant, an antistatic agent, etc. -- not necessarily -- 100% -- not pure -- except for a principal component -- an isomer, unreacted object, and side reaction object, a decomposition product, and oxide etc. -- impure -- a part -- it may be contained. 30% or less is desirable still more desirable, and these impure parts are 10% or less. These lubricant used by this invention and a surfactant can use the class and an amount properly if needed by the interlayer and the magnetic layer. for example, an interlayer and a magnetic layer -- the melting point -- things -- the addition of lubricant which raises the stability of spreading by adjusting the amount of surfactants to a front face which oozes and controls \*\* using the ester from which the boiling point to a front face which oozes and controls \*\*, and a polarity differ using a fatty acid is made [ many ] by the interlayer, raising the lubrication effectiveness etc. is considered, and it is not restricted only to the example shown here of course.

[0025] Moreover, all the additives used by this invention or its part may be added just before spreading, when you may add, for example, it mixes with the magnetic substance before a kneading process at which process of magnetic coating manufacture, it adds at the kneading process by the magnetic substance, the binder, and the solvent, it adds at a distributed process and it adds after distribution. As an example of goods of these lubricant used by this invention The Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, A castor bean hardening fatty acid, NAA-42, NAA-44, Cation SA, Cation MA Cation AB, Cation BB, NAIMI-N L-201, NAIMI-N L-202, NAIMI-N S-202, Nonion E-208, Nonion P-208, Nonion S-207, Nonion K-204, Nonion NS-202, Nonion NS-210, Nonion HS-206, Nonion L-2, Nonion S-2, Nonion S-4, Nonion O-2, Nonion LP-20R, Nonion PP-40R, Nonion SP-60R, Nonion OP-80R, Nonion OP-85R, Nonion LT-221, Nonion ST-221, Nonion OT-221, MONOGURI MB, Nonion DS-60, Anone BF, Anone LG, butyl stearate, Butyl laurate, an erucic acid, the Kanto chemistry company make, oleic acid, the Takemoto fats-and-oils company make, FAL-205, FAL-123, the New Japan Chemical Co., Ltd. make, ENUJIERUBU LO ENUJORUBU IPM, Sun Sosa Isa - E4030, the Shin-etsu chemistry company make, TA-3, KF-96, and KF-96L, KF96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50, KF56, KF907, KF851, X-22-819, X-22-822, KF905, KF700 and KF393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935, rye ONA-Ma-company make, an armor -- Id P and an armor -- the id -- C, the A-MOS lip CP, and the LION fats-and-oils company make -- DEYUOMIN TDO, the Nisshin Oil Mills, Ltd. make, BA-41G, and Mitsuhiro -- formation -- shrine make and pro fan 2012E -- the new pole PE 61 and Io -- network MS-400 and Io -- network MO-200 Io -- network DL-200 and Io -- network DS-300 and Io -- network DS-1000 Io -- network DO-200 and the SORUSU passes 3000, 5000, 9000, 13345, and 22000 made from ICI -- In addition to this Phenylphosphonic acid, a benzoic acid, etc. are raised.

[0026] The organic solvent used by this invention by the ratio of arbitration An acetone, a methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, a cyclohexanone, Ketones, such as an isophorone and a tetrahydrofuran, a methanol, ethanol, Propanol, a butanol, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, Alcohols, such as methyl cyclohexanol, methyl acetate, butyl acetate, Ester, such as isobutyl acetate, isopropyl acetate, ethyl lactate, and an acetic-acid glycol The Glico-RUJIME chill ether, the glycol monoethyl ether, dioxane, Which

glycol ether system, benzene, toluene, a xylene, cresol, Things, such as chlorinated hydrocarbons, such as aromatic hydrocarbon, such as chlorobenzene, a methylene chloride, ethylene chloride, a carbon tetrachloride, chloroform, ethylene chlorohydrine, and dichlorobenzene, N.N-dimethylformamide, and a hexane, can be used. These organic solvents are not necessarily pure 100%, and impure parts, such as an isomer, unreacted object, and side reaction object, a decomposition product, an oxide, and moisture, may be contained in addition to a principal component. 30% or less is desirable still more desirable, and these impure parts are 10% or less. As long as the organic solvent used by this invention is required, the class and an amount may be changed by the magnetic layer and the non-magnetic layer. Although raising whenever [ restoration ] using the high solvent of the soluble parameter of a magnetic layer which uses an volatile high solvent for an interlayer and raises front-face nature and which uses solvents with high surface tension (a cyclohexanone, dioxane, etc.) for a magnetic layer, and raises the stability of spreading etc. is raised as the example, it is undoubted that it is not what was restricted to these examples.

[0027] A nonmagnetic flexibility base material the thickness configuration of the magnetic-recording medium of this invention 1-100 micrometers, When preparing the desirable non-magnetic layer of a lower layer [ between / 4-15 micrometers, a flexible base material, and magnetic layers ], 0.5 micrometers - 10 micrometers, When preparing the desirable non-magnetic layer of a lower layer [ magnetic layer / 1-5 micrometers and / between / less than 10 micrometers and a flexible base material 1 micrometers or more, and magnetic layers ], 0.05 micrometers or more 0.8 micrometers or less 0.08 micrometers or more 0.5 micrometers or less are 0.1 micrometers or more and 0.3 micrometers or less still more preferably preferably. The thickness which doubled the magnetic layer and the interlayer is used in 1 / twice [ 100 to ] as many range as this of the thickness of a nonmagnetic flexibility base material. Moreover, the under coat of \*\* may be prepared for the improvement in adhesion between nonmagnetic flexibility base material nature, and a lower layer non-magnetic layer and a magnetic layer. 0.01-2 micrometers of such thickness are 0.05-0.5 micrometers preferably. Moreover, a back coat layer may be prepared in an opposite hand the magnetic layer side of nonmagnetic base material nature. 0.1-2 micrometers of this thickness are 0.3-1.0 micrometers preferably. These lower layer non-magnetic layers and a back coat layer can use a well-known thing.

[0028] The nonmagnetic flexibility base material used for this invention can use well-known films, such as polyester, such as polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate, polyolefines, cellulose triacetate, a polycarbonate, a polyamide, polyimide, polyamidoimide, polysulfone, aramid, and aromatic polyamide. Corona discharge treatment, plasma treatment, easily-adhesive processing, heat treatment, dust-removing processing, etc. may be beforehand performed to these base materials. In order to attain the object of this invention, center line average surface roughness (cut-off value of 0.25mm) needs to use preferably 0.03 micrometers or less of 0.02 micrometers or less of things 0.01 micrometers or less still more preferably as a nonmagnetic flexibility base material. Moreover, as for these nonmagnetic base materials, it is desirable not only center line average surface roughness is small, but that there is no big and rough projection of 1 micrometers or more. Moreover, a surface granularity configuration is freely controlled with the magnitude and the amount of a filler which are added by the base material if needed. As these fillers, organic impalpable powder, such as acrylic besides oxides, such as calcium, Si, and Ti, or a carbonate, is raised as an example. Although F-5 value of 2 and the tape width direction is [ mm ] desirable 5-50kg /and they are [ 3-30kg /of F-5 values of the tape transit direction of the nonmagnetic base material used for this invention is / mm / 2 and ] preferably common, it is not the limitation when it is necessary to make especially crosswise reinforcement high. [ of a thing with F-5 value of a tape longitudinal direction higher than F-5 value of the tape width direction ]

[0029] Moreover, preferably, 3% or less, it is still more desirable, the rate of a heat shrink for 1.5% or less and 80-degree-C 30 minutes is desirable, and 100 degrees C of the tape transit direction of a nonmagnetic base material and the cross direction and the rate of a heat shrink for 30 minutes are 0.5% or less still more preferably 1% or less. 100-2000kg/mm ]2\*\* of breaking strength is [ both directions / 2 and an elastic modulus ]

desirable mm 5-100kg /.

[0030] A lower layer non-magnetic layer can be prepared in this invention between a nonmagnetic flexibility base material and a magnetic layer. Consisting of nonmagnetic powder and a binder can choose it as this lower layer non-magnetic layer as that nonmagnetic powder preferably by mixing a minerals compound and carbon black, such as a metallic oxide, a metal carbonate, a metal sulfate, a metal nitride, metallic carbide, and metallic sulfide. It is used in that alpha-alumina of 90% or more of rates of pregelatinization, beta-alumina, gamma-alumina, silicon carbide, chrome oxide, cerium oxide, alpha-ferrous oxide, alpha-goethite, beta-goethite, gamma-goethite, corundum, silicon nitride, a CHITANKA-cutting tool, titanium oxide, a silicon dioxide, the tin oxide, magnesium oxide, tungstic oxide, a zirconium dioxide, boron nitride, a zinc oxide, a calcium carbonate, a calcium sulfate, a barium sulfate, 2 molybdenum sulfides, etc. are independent as an inorganic compound, or combination. Especially, titanium oxide, rouge, a barium sulfate, and an aluminum oxide are desirable. Although the grain size of these nonmagnetic powder has desirable 0.01-2 micrometers, the nonmagnetic powder with which grain size differs if needed is combinable, or independent nonmagnetic powder can also make particle size distribution large, and can also give the same effectiveness. When nonmagnetic powder is granular and spherical, that whose mean particle diameter is 0.05-0.3 micrometers of major-axis length and minor-axis length 5mmicro-30mmicro when needlelike, 0.01 micrometers or more, 0.08 micrometers or less, and is desirable. 0.05-2g /of tap density is [ ml ] 0.2-1.5g/ml preferably. Water content is 0.2 - 3 % of the weight preferably 0.1 to 5% of the weight. pH is 2-11. specific surface area -- 1-100m<sup>2</sup>/g -- desirable -- 5-70m<sup>2</sup>/g -- it is 7-50m<sup>2</sup>/g still more preferably. Microcrystal size has 0.01 micrometers - desirable 2 micrometers. the oil absorption using DBP -- 5-100ml / 100g -- desirable -- 10-80ml/- 100g is 20-60ml / 100g still more preferably. specific gravity -- 1-12 -- it is 2-8 preferably. The shape of a needle, a globular shape, and a die and tabular any are sufficient as a configuration. The above-mentioned nonmagnetic powder does not necessarily need to be pure 100%, and may process a front face with other compounds according to the object. In that case, if purity is 70% or more, it will not become reducing effectiveness. For example, when using titanium oxide, it is desirable for processing a front face with an alumina to be used generally, and to cover a silica in 0.1 - 10wt% in the case of rouge, it to cover a front face with an alumina, and to control a surface polarity. As for ignition loss, it is desirable that it is 20 or less % of the weight. The Mohs hardness of the above-mentioned inorganic fine particles used for this invention has four or more desirable things. The process of titanium oxide and application are "titanium oxide-physical-properties and applied-technology" Seino. It can refer to the approach of a publication in \*\*\*\* and Gihodo Shuppan Co., Ltd. 1991. Moreover, in the case of rouge, it is desirable to use what carried out surface treatment of the alpha-hematite obtained as intermediate field in the case of producing a magnetic oxide of iron and a magnetic alloy.

[0031] As a concrete example of the nonmagnetic powder used for this invention the Showa Denko make UA5600 and UA5605 and Sumitomo Chemical AKP- 20, AKP-30, AKP-50, HIT-50, HiT-100, ZA-G1, and the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make -- G5, G7, S-1, the Toda Kogyo Corp. make, TF-100, TF-120, TF-140, DNS-230, DNS-235, DNA-240, DPN-245, DPN-250BX, Ishihara Sangyo TTO-51B, TTO-55A, TTO-55B, TTO-55C, TTO-55S, TTO-55D, TTO-55G, FT-1000, FT-2000, and FTL- 100, FTL-200, M-1, S-1, SN-100, E-270, E-271, E272, and the Titan Kogyo make -- ECT-52, STT-4D, and STT- 30 D STT-30, STT-65C, the MITSUBISHI MATERIALS make T-1, NIPPON SHOKUBAI NS-O, NS-3Y, NS-8Y, and the TAYCA make -- MT-100S and MT-100T -- MT-150W, MT-500B, MT-600B, MT-100F, and the product made from the Sakai chemistry -- FINEX-25 and BF- 1, BF-10, BF-20, BF-1L, BF-10P, Dowa Mining DEFIC-Y, DEFIC-R, and Titan Kogyo Y-LOP are mentioned.

[0032] Moreover, when using carbon black, the furnace for rubber, Sir Mull for rubber, the black for colors, acetylene black, etc. can be used. specific surface area -- 100-500m<sup>2</sup>/g -- desirable -- 150-400m<sup>2</sup>/g and DBP oil absorption -- 20-400ml/- 100g is 30-200ml / 100g preferably. particle diameter -- 5mmum-80mmicro -- desirable -- 10-50 -- it is 10-40mmicro still more preferably m micro. ml of tap density is [ pH / 2-10, and water content ]

desirable in 0.1-1g /0.1 to 10% of the weight. As a concrete example of the carbon black used for this invention, the Cabot Corp. make, BLACKPEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 880, 700, VULCAN XC-72, Mitsubishi Kasei industrial company make, # 3050B, 3150B, 3250B, #3750B, #3950B, # 950, #650B, #970B, #850B, MA-600, made in KONROMBIKA-Bonn, CONDUCTEX SC, RAVEN The KETCHIEN black EC made from 8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 3500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255, 1250, and AKUZO etc. is raised. It does not matter even if it uses what graphite-ized surface [ a part of ] even if it carried out surface treatment, or it used carbon black by resin with the dispersant etc., having graft-ized it. Moreover, before adding carbon black in coatings, a binder may distribute beforehand. These carbon black can be used in the range which does not exceed 50 % of the weight to the above-mentioned minerals powder, and the range which does not exceed 40% of non-magnetic layer AUW. These carbon black can be used in independence or combination. The carbon black which can be used by this invention can refer for example, to" for "carbon black handbook" carbon black associations.

[0033] Although, as for the organic powder used for this invention, acrylic styrene resin powder, benzoguanamine resin powder, melamine system resin powder, and phthalocyanine pigment are mentioned, polyolefine system resin powder, polyester system resin powder, polyamide system resin powder, polyimide system resin powder, and polyfluoroethylene resin are used. The process can use what is being described at JP,62-18564,A and JP,60-255827,A. To a binder, it is used by 20 to 0.1 by the weight ratio, and it is used for these nonmagnetic powder in 10-0.1 at the rate of a volume ratio. In addition, although preparing undercoat in a common magnetic-recording medium is performed, it is prepared in order that this may raise adhesive strength, such as a base material, a magnetic layer, and a non-magnetic layer, and thickness also differs from the lower layer of this invention by 0.5 micrometers or less. It is desirable to prepare undercoat, in order to raise the adhesive property of a lower layer and a base material also in this invention.

[0034] The process which manufactures the magnetic coating of the magnetic-recording medium of this invention consists of a kneading process, a distributed process, and a mixed process established if needed before and after these processes at least. Each process may divide into two or more steps, respectively. All raw materials, such as the magnetic substance used for this invention, a binder, carbon black, an abrasive material, an antistatic agent, lubricant, and a solvent, may be added in the middle of the beginning of which process. Moreover, each raw material may be divided at two or more processes, and you may add. For example, polyurethane may be divided and supplied at the mixed process for the viscosity control after a kneading process, a distributed process, and distribution. Although that of the conventional well-known manufacturing technology could be used as some processes of course in order to attain the object of this invention, at the kneading process, Br with the expensive magnetic-recording medium of this invention was able to be obtained for the first time by using a thing with strong kneading force, such as a continuation kneader and a pressurized kneader. When using a continuation kneader or a pressurized kneader, kneading processing is carried out in the range of the 15 - 500 weight section to all the magnetic substance, binders or its part (however, 30% of the weight or more of all binders are desirable), and the magnetic-substance 100 weight section. The detail of these kneading processings is indicated by JP,1-106338,A and JP,1-79274,A.

[0035] The following configurations can be proposed as an example of the equipment which applies the magnetic-recording medium of a multistory configuration like this invention, and an approach.

1, gravure spreading generally used by spreading of a magnetic coating, roll coating, blade spreading, an extrusion coater, etc. -- first -- a lower layer -- applying -- a lower layer -- a wet condition -- \*\* -- the upper layer is applied to inside with the base material application-of-pressure mold extrusion coater currently indicated by JP,1-46186,B, JP,60-238179,A, and JP,2-265672,A.

A vertical layer is applied almost simultaneous by one spreading head which builds in two coating liquid dipping slits which are indicated by 2, JP,63-88080,A, JP,2-17971,A, and JP,2-265672,A.

A vertical layer is applied almost simultaneous with the extrusion coater with the back up roll currently

indicated by 3 and JP,2-174965,A.

In addition, in order to prevent lowering of the magnetic parametric performance of the magnetic-recording medium by condensation of a magnetic particle etc., it is desirable to give shear to the coating liquid inside a spreading head by approach which is indicated by JP,62-95174,A and JP,1-236968,A. Furthermore, it is necessary to satisfy the numerical range currently indicated by JP,3-8471,A about the viscosity of coating liquid. [0036] In order to obtain the magnetic-recording medium of this invention, it is necessary to perform powerful orientation. It is desirable to use together the solenoid more than 1000G (gauss) and the cobalt magnet beyond 2000G, and it is desirable to establish a moderate desiccation process beforehand in front of orientation so that the stacking tendency after desiccation may become the highest further. Moreover, to apply this invention as disk media, the orientation method for randomizing orientation rather is required. Moreover, it is also desirable by adding a vertical field if needed to give a slanting magnetization component to the inside of a field from the top of the improvement in a magnetic parametric performance.

[0037] Furthermore, plus CHIKKURO-RU which has thermal resistance, such as epoxy, polyimide, a polyamide, and polyimidoamide, as a calender processing roll is used. Moreover, it can also process by the metal roll comrade. 70 degrees C or more of processing temperature are 80 degrees C or more still more preferably preferably. The linear pressure force is 300 or more kg/cm still more preferably 200 kg/cm preferably, and the processing speed in that case has five or more steps of 11 or less steps of desirable calender machines at a part for part [ for 100m/- ], and 500m/.

[0038] Preferably the magnetic layer side of the magnetic-recording medium of this invention, and coefficient of friction to SUS420J of the reverse side 0.5 or less Preferably further 0.3 or less and surface specific resistance  $10^{-5}$  to  $10^{-12}$  ohms / sq. The elastic modulus in 0.5% elongation of a magnetic layer is desirable, mm, 2 and breaking strength are desirable 100-2000kg /, and the elastic modulus of 1-30kg/cm<sup>2</sup> and a magnetic-recording medium the transit direction and the cross direction The transit direction, A long direction is desirable, 2 and residual mileage are [ mm ] desirable 100-1500kg /, and the rate of a heat shrink with a temperature [ all ] of 100 degrees C or less is 0.1% or less most preferably 0.5% or less still more preferably 1% or less 0.5% or less. The one fewer than the residual solvent with which the residual solvent which is two or less 10 mg/m still more preferably, and is preferably contained in the upper layer two or less 100 mg/m is contained in a lower layer of the residual solvent contained in a magnetic layer is desirable. A lower layer non-magnetic layer and a magnetic layer are desirable, and the voidage which a magnetic layer has is below 20 capacity % still more preferably below 30 capacity %. Although the one where the voidage of a lower layer non-magnetic layer is smaller than the voidage of a magnetic layer is desirable, there is that the object highly is also more desirable about the voidage of a nonmagnetic lower layer. For example, by the magnetic-recording medium for data logging than to which greater importance is attached to a repeat application, it is common for the reverse to be more desirable.

[0039] When the magnetic properties of the magnetic-recording medium of this invention are measured by magnetic field 5kOe, the remanence ratio of the tape transit direction is 0.70 or more, and is 0.90 or more still more preferably 0.80 or more preferably. As for the square shape ratio of two directions right-angled in the tape transit direction, it is desirable to become 80% or less of the square shape ratio of the transit direction. As for SFD (Switching Field Distribution) of a magnetic layer, it is desirable that it is 0.6 or less. Although center line surface roughness (3D MIRA law) Ra of a magnetic layer has 1nm - desirable 10nm, the value should be suitably set up by the object. Although Ra is so desirable that it is small in order to make a magnetic parametric performance good, it is so desirable that it is conversely large in order to make transit endurance good. As for RMS surface roughness RRMS (square average of roughness height) calculated by assessment by AFM (Atomic Force Micro Scope), it is desirable that it is in the range of 3nm - 16nm.

[0040] Although it can also consider as the multilayer configuration more than a bilayer by the magnetic-recording medium of this invention, according to the object, being presumed easily can change these

physical properties in the upper layer and a lower layer. For example, it is making a lower layer elastic modulus lower than the upper layer, and improving the hit by the head of a magnetic-recording medium etc. at the same time it makes the upper elastic modulus high and raises transit endurance.

[0041]

[Example] Next, an example explains this invention still more concretely. In addition, the display with the "section" means the "weight section" among an example.

[0042] After dissolving the 10kg ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) of the magnetic-substance manufacture approach sodium carbonate in 120kg water,  $\text{N}_2$  gas is put into a bubbling tower method reaction vessel with a sink, next, after dissolving 8kg ( $\text{FeCl}_2$ ) of ferrous chloride in 30kg water, it put into this reaction vessel and the first iron ion was settled. 2kg of succinic acids was added,  $\text{N}_2$  gas was changed into air, keeping slurry temperature at 35 degrees C, pH was kept at 2-3, and the reaction of about 2 hours was carried out. Subsequently, the slurry was filtered with the filter press, it washed until it became neutrality, and 0.2 micrometers of major-axis length, an axial ratio 8, and the spindle mold goethite of specific-surface-area of 140m<sup>2</sup>/g were obtained. Next, having taken 2kg by having made this goethite into solid content, having added silicate of soda, sodium aluminate, cobalt sulfate, and a nickel sulfate to 40l. of distilled water, and keeping at 30 degrees C by about ten pH, it agitated enough and surface treatment was performed. Then, the goethite by which surface treatment was carried out through washing, filtration, granulation, and desiccation was obtained. Temperature was gone up in the hydrogen air current for 50l./after nitrogen inert gas replacement with the standing type reducing furnace after that, and it returned at 350 degrees C. Nitrogen permuted lowering this further, oxygen gas was introduced further there, gradual oxidation was performed, and spindle mold metal magnetism powder was obtained. For Hc of the obtained metal magnetism powder, the specific surface area by 1750Oe(s) and the BET adsorption method is 55m<sup>2</sup>/g, the microcrystal size of 150A, 0.15 micrometers of major-axis length, and a needlelike ratio. They were 8 and sigmas:125 emu/g. In order to change coercive force, it adjusted by changing the temperature of reduction, and the conditions of time amount and the hydrogen mind rate of flow. Although carried out to adjustment of grain size by changing the size of goethite, size of goethite was performed by changing extent of pH, the concentration of  $\text{Fe}^{++}$ , and reaction time. sigmas was adjusted by changing the amount and gradual oxidation temperature of oxygen gas in the case of gradual oxidation.

[0043] The characterization of the magnetic substance produced on the above conditions is as in the following table 1.

[0044]

[A table 1]



磁性体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
H c (Oe)	1750	1600	2200	2050	1750	1440	1750	1700	1700	1750
$\sigma_s$ (emu/g)	125	120	130	125	125	125	123	138	118	140
長軸長 ( $\mu m$ )	0.150	0.15	0.22	0.21	0.11	0.07	0.25	0.2	0.15	0.15
短軸長 ( $m \mu$ )	19	19	18	2	13	10	20	30	19	20
結晶子サイズ ( $\text{\AA}$ )	150	170	160	170	120	85	180	274	110	145
針状比	8	8	15	11	8.5	7	13	6.6	8	7.5
比表面積 ( $m^2/g$ )	55	52	52	56	55	61	58	45	58	52

[0045] Examples 1-4, the examples 1-6 (magnetic layer monolayer) of a comparison

The magnetic layer was prepared as follows.

Ferromagnetic metal impalpable powder The 100 sections (presentation: refer to table)

A vinyl chloride system copolymer The 12 sections SO<sub>3</sub>Na content : -  $1 \times 10^{-4}$  eq/g Polymerization degree 300

Polyester polyurethane resin The three sections Neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI=0.9/2.6/1 · SO<sub>3</sub>Na

radical  $1 \times 10^{-4}$  eq/g content alpha-alumina (grain size of 0.3 micrometers) The two sections Carbon black (grain

size of 0.10 micrometers) The 0.5 section Butyl stearate The one section Stearin acid The two sections Methyl

ethyl ketone The 200 sections [0046] After kneading each component with a lab PURASUTO mill (product

made from an Oriental energy machine), it was made to distribute about the above-mentioned coating using a

sand mill. The poly isocyanate 3 section was added to the obtained dispersion liquid, the butyl-acetate 40

section was added further, it filtered using the filter which has a 1-micrometer average aperture, and the

coating liquid for magnetic layer formation of the lower layer object for non-magnetic layer formation and the

upper layer was adjusted, respectively. It applies by 7 micrometers in thickness on the polyethylene

terephthalate base material whose center line surface roughness is 0.01 micrometers so that the thickness of

the obtained magnetic layer may become the thickness which is 3 micrometers. Orientation is carried out to the

cobalt magnet which has the magnetism of 3000G while both layers are still in a damp or wet condition by the

solenoid with the magnetism of 1500G. After desiccation, After making it process and harden at the

temperature of 90 degrees C at a part for 250m/with seven steps of calenders which prepare a back layer and

consist of only metal rolls after that, the slit was carried out to width of face of 8mm, and 8mm video tape was

manufactured.

[0047] Examples 5-8, the example 7 of a comparison · 12 nonmagnetic lower layers Nonmagnetic fine particles

Alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alpha hematite The 80 sections 0.14 micrometers of average major-axis length Minor-axis length

24mmicro, Specific surface area by the BET adsorption method 50m<sup>2</sup>/g pH 7 Finishing agent aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

SiO<sub>2</sub> Carbon black The 20 sections The first [ an average of ] particle diameter 16mmicro DBP oil absorption

80ml / 100g pH The specific surface area by 8.0 BET adsorption methods 250m<sup>2</sup>/g Volatile matter 1.5 % of the

weight Vinyl chloride vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer The 12 sections · The polar group of SO<sub>3</sub>Na is

included 5x10 to 4 eq/g. Presentation ratio 86:13:1 Polymerization-degree 300 polyester polyurethane resin The five sections Neopentyl glycol / caprolactone polyol / MDI=0.9/2.6/1 -SO<sub>3</sub>Na radical 1x10<sup>-4</sup> eq/g content alpha-aluminum 2O<sub>3</sub> (mean particle diameter of 0.2 micrometers) The five sections Butyl stearate The one section Stearin acid The one section Methyl ethyl ketone The 200 sections [0048] Magnetic layer prepared as mentioned above to the magnetic layer After using and kneading each above-mentioned component with a lab PURASUTO mill (product made from an Oriental energy machine) about a non-magnetic layer, it was made to distribute using a sand mill. The butyl-acetate 40 section was further added for the poly isocyanate to the obtained dispersion liquid 1 \*\*\*\*\*, it filtered to them using the filter which has a 1-micrometer average aperture, and the lower layer coating liquid for non-magnetic layers was adjusted to them. The obtained lower layer coating liquid for non-magnetic layers so that the thickness after desiccation may be set to 2 micrometers and the thickness of the upper magnetic layer may become the thickness which is 0.15 micrometers on it just behind that further Simultaneous multistory spreading is performed by 7 micrometers in thickness on the polyethylene terephthalate base material whose center line surface roughness is 0.01 micrometers. Orientation is carried out to the cobalt magnet which has the magnetism of 3000G while both layers are still in a damp or wet condition by the solenoid with the magnetism of 1500G. After desiccation, It processed in seven steps of calenders which consist of only metal rolls in a part for 250m/in the temperature of 90 degrees C, and calender rate, the slit was carried out to width of face of 8mm, and 8mm video tape was manufactured.

[0049] The result in the case of being the monolayer whose thickness of a magnetic layer is 3 micrometers is shown in the following table 2 and table 3.

[0050]

[A table 2]

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3
磁性体	A	B	C	D	E
テープ H c (Oe)	1 8 2 0	1 6 1 5	2 3 0 0	2 1 0 0	1 8 1 0
テープ B m (ガウス)	3 2 0 0	3 0 0 0	3 3 0 0	3 2 0 0	3 2 0 0
テープ角形比	0. 8 4	0. 8 4	0. 8 2	0. 8 5	0. 8 2
テープ R a (nm)	3. 1	3. 0	4. 1	3. 2	2. 9
出力 (dB)	+ 5. 5	+ 3. 8	+ 4. 2	+ 5. 6	+ 5. 8
O/W (dB)	- 2 3	- 2 3	- 1 5	- 2 2	- 2 3. 5

[0051]

[A table 3]

	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	実施例 4
磁性体	F	G	H	I	J
テープ H c (Oe)	1 3 8 0	1 8 5 0	1 7 8 0	1 7 6 0	1 8 0 0
テープ B m (ガウス)	2 8 0 0	3 4 0 0	3 5 5 0	2 8 0 0	3 6 0 0
テープ角形比	0. 7 5	0. 8 9	0. 9	0. 7 8	0. 8 5
テープ R a (nm)	3. 3	3. 5	4. 2	3. 1	3. 6
出力 (dB)	+ 2. 1	+ 3. 1	+ 2. 5	+ 3. 2	+ 5. 9
C/N 比 (dB)	+ 1. 5	+ 2. 5	+ 1. 3	+ 3. 0	+ 4. 3
O/W (dB)	- 2 5	- 2 3	- 2 2	- 2 3	- 2 3

[0052] The result in multistory [ which set thickness of a magnetic layer to 0.15 micrometers ] is shown in the following table 4 and table 5.

[0053]

[A table 4]

	実施例 5	比較例 7	比較例 8	実施例 6	実施例 7
磁性体	A	B	C	D	E
テープ Hc (Oe)	1 8 3 0	1 6 1 5	2 3 0 0	2 1 0 0	1 8 1 0
テープ角形比	0. 8 3	0. 8 4	0. 8 1	0. 8 7	0. 8 3
テープ Ra (nm)	2. 1	2. 8	3. 5	2. 2	2. 1
出力 (dB)	+ 6. 5	+ 4. 1	+ 6. 2	+ 6. 6	+ 6. 8
C/N比 (dB)	+ 5. 0	+ 3. 2	+ 5. 5	+ 5. 8	+ 5. 7
O/W (dB)	- 2 6	- 2 6	- 2 1	- 2 5	- 2 6. 5

[0054]

[A table 5]

	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	実施例 8
磁性体	F	G	H	I	J
テープ Hc (Oe)	1 3 8 0	1 8 5 0	1 7 8 0	1 7 6 0	1 8 0 0
テープ角形比	0. 7 4	0. 9 0	0. 9 1	0. 7 7	0. 8 5
テープ Ra (nm)	2. 2	3. 1	3. 8	2. 5	1. 9
出力 (dB)	+ 2. 8	+ 4. 1	+ 3. 5	+ 4. 3	+ 7. 2
C/N比 (dB)	+ 2. 2	+ 3. 5	+ 2. 5	+ 4. 0	+ 6. 1
O/W (dB)	- 2 8	- 2 5	- 2 6	- 2 5	- 2 5

[0055] The assessment approach (specific surface area by BET adsorption method) KANTA soap (US KANTA chromium company make) was used. It measured by nitrogen-gas-atmosphere mind for 250 degrees C and 30 minutes with the BET one point method for BET method after dehydration (partial pressure 0.30).

[0056] (Hc, sigmar, a remanence ratio, sigmas) In the case of the fine-particles sample, in the case of Hm10kOe and a tape sample, it measured by 5kOe(s) using the oscillating sample mold fluxmeter (Toei Industry make).

[0057] (Center line average surface roughness) a three-dimensions surface roughness meter (TOPO3D made from WYKO) -- using -- MIRAU -- Ra of 250nm $\times$ 250nm area, Rrms, and a peak to valley value were measured by law. Measurement wavelength is adding spherical-surface amendment and cylinder amendment by about

650nm. This measuring method is the surface roughness meter of the optical interference type measured by non-contact.

[0058] (AFM rms average surface roughness) Using Nanoscope2 of Digital Instrument, measurement of STM (Scanning Transparent Micro Scope) is tunnel current:10nA and bias voltage:400mV conditions, and scanned the range of 6micrometerx6micrometer. Surface roughness was compared in quest of Rrms of this range.

[0059] (The diameter of a major axis of the magnetic substance, diameter of a minor axis) It asked for the mean particle diameter of a major axis and a minor axis with the photograph 100,000 times the transmission electron microscope of this.

[0060] (Microcrystal size) It asked according to the X diffraction from a part for a spread of the half-value width of the diffraction line of a field (4, 4, 0) and a field (2, 2, 0).

[0061] (An output, C/N measuring method) The outside reliance type drum circuit tester was used. The heads which used tape head relative velocity 3.8 m/sec are 0.2 micrometers of gap lengths, and a laminating Sendust head with a width of recording track of 20 micrometers. The operating frequency was made into the C/N ratio from the output when reproducing with the optimal record current at the time of 7.6MHz (record wavelength of  $\lambda = 0.5$  micrometers), and the 6.6MHz noise. In addition, a reference is the Fuji Photo Film 8mm video tape superAG.

[0062] (The over-writing O/W fitness assessment approach) Using the above-mentioned drum circuit tester, 1.9MHz sinusoidal record is first performed to the sample after elimination, and the output is measured using a spectrum analyzer. Then, the 1.9MHz output after carrying out superposition record of the 7.6MHz sinusoidal signal was again measured using the spectrum analyzer, and the difference was evaluated. Over-writing (O/W) fitness is so good that the difference is large. It is desirable that record wavelength is -23.5dB or less in a digital storage system 1 micrometer or less.

[0063] (Measuring method of d and sigma) The magnetic-recording medium was cut down in thickness of about 0.1 micrometers by the diamond cutter over the longitudinal direction, with the transmission electron microscope, it observed by 20000 times to 50,000 times preferably 100000 times from the scale factor 10000, and the photography was performed. The print sizes of a photograph are A4 - A5. After that magnetic layer A visual judgment of the interface is made paying attention to the configuration difference of the magnetic substance of a lower layer non-magnetic layer, or nonmagnetic fine particles, and they are \*\*\*\*\* and a magnetic layer black. A front face is \*\*\*\*\* black similarly. Then, the die length of spacing of 1000 which \*\*\*\*\* (ed) with the image processing system IBAS2 made from Zeiss was measured. When the die length of a sample photograph is 21cm, it is measuring 100 to 300 times. The average of the measured value in that case was set to d, and standard deviation of the measured value was set to sigma.

[0064]

[Effect of the Invention] In the magnetic-recording medium which comes to prepare the magnetic layer which distributed the magnetic substance in the binder on a nonmagnetic flexibility base material 1620 or more-Oe 2100 or less Oe, it is said magnetic substance in the end of a ferromagnetic alloy powder  $\alpha$ -Fe is made into a subject. The powder coercive force Hc A specific surface area according [ amount of saturation magnetization sigmas ] to 120 - 150 emu/g and N<sub>2</sub> gas adsorption 48-60m<sup>2</sup>/g, That microcrystal size is 110-170A in 0.08-0.21 micrometers of major-axis length, 0.01-0.02 micrometers of minor-axis length, and the needlelike ratios 7-11 All the medium property balance top is good, and it turned out that all the properties of Tape Hc, Tape Bm, a tape remanence ratio, Tape Ra, an output, and over-writing (O/W) are specifically excellent.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-139553

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月20日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 1 1 B 5/706

7215-5D

H 0 1 F 1/047

H 0 1 F 1/ 06

J

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平4-284563

(22)出願日

平成 4 年(1992)10月22日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 稲波 博男

神奈川県小田原市扇町 2 丁目12番 1 号 富

士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 荒木 宏明

神奈川県小田原市扇町 2 丁目12番 1 号 富

士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 正木 幸一

神奈川県小田原市扇町 2 丁目12番 1 号 富

士写真フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】 本発明は電磁変換特性が良好であり、特に記録波長が  $1\ \mu\text{m}$  以下の短波長出力が高い磁気記録媒体を提供する。

【構成】 非磁性可撓性支持体上に磁性体を結合剤中に分散した磁性層を設けてなる磁気記録媒体において、前記磁性体が  $\alpha\text{-Fe}$  を主体とする強磁性合金粉末であり、その粉末の抗磁力  $H_c$  が  $16200\text{e}$  以上  $21000\text{e}$  以下、飽和磁化量  $\sigma_s$  が  $120\sim160\text{emu/g}$ 、 $\text{N}_2$  ガス吸着による比表面積が  $48\sim65\text{m}^2/\text{g}$ 、長軸長  $0.08\sim0.21\ \mu\text{m}$ 、短軸長  $10\sim20\text{m}\mu$ 、針状比  $7\sim11$  で結晶子サイズが  $110\sim170\text{\AA}$  ストロームである磁気記録媒体。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 非磁性可撓性支持体上に磁性体を結合剤中に分散した磁性層を設けてなる磁気記録媒体において、前記磁性体が $\alpha$ -Feを主体とする強磁性合金粉末であり、その粉末の抗磁力Hcが16200e以上21000e以下、飽和磁化量 $\sigma_s$ が120~160emu/g、N<sub>2</sub>ガス吸着による比表面積が48~65m<sup>2</sup>/g、長軸長0.08~0.21 $\mu$ m、短軸長10~20nm、針状比7~11で結晶子サイズが110~170nmストロームであることを特徴とする磁気記録媒体。

**【請求項2】** 前記 $\alpha$ -Feを主体とする強磁性合金粉末の抗磁力Hcが17200e以上20000e以下、飽和磁化量 $\sigma_s$ が122~140emu/g、角形比が0.48~0.51、N<sub>2</sub>ガス吸着による比表面積が52~59m<sup>2</sup>/g、長軸長0.1~0.18 $\mu$ m、短軸長10~18nm、針状比7~11で結晶子サイズが120~160nmストロームであることを特徴とする請求項第1項記載の磁気記録媒体。

**【請求項3】** 非磁性可撓性支持体上に主として無機質非磁性粉末を結合剤中に分散させた下層と強磁性粉末を結合剤中に分散した上層を設けてなる少なくとも二層以上の複数の層を有する磁気記録媒体において、前記上層の磁性層厚みの平均値dが0.05 $\mu$ mより大きく0.8 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項第1項記載の磁気記録媒体。

**【請求項4】** 前記無機質非磁性粉末を結合剤中に分散させた前記下層が湿潤状態にある内に強磁性粉末を結合剤中に分散した上層を設けてなる請求項第3項記載の磁気記録媒体。

**【請求項5】** 前記磁性体が紡錘型ゲータイトから還元することにより得られるFeを主成分とする強磁性合金粉末であることを特徴とする請求項第1項~第4項記載の磁気記録媒体。

**【請求項6】** 非磁性支持体より最も遠い磁性層に用いられる強磁性合金粉末に含まれる可溶性Na塩の量が50ppm以上700ppm以下であることを特徴とする請求項第5項記載の磁気記録媒体。

**【請求項7】** 前記下層に用いられる無機質非磁性粉末が酸化チタン、弁柄( $\alpha$ -マタイト)、硫酸バリウム、酸化アルミニウムの中から選ばれる1種以上であり、粒状の場合は平均粒子径が0.08 $\mu$ m以下、針状の場合は長軸長0.05~0.3 $\mu$ m、短軸長5nm~30nmであることを特徴とする請求項第3項記載の磁気記録媒体。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は磁気記録媒体、特に記録波長が1 $\mu$ m以下の高密度の塗布型磁気記録媒体に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】** 磁気記録媒体は録音用テープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスクなどとして広く用いられている。磁気記録媒体は年々高密度化され記録波長が短くなっており、記録方式もアナログ方式からデジタル方式まで検討されている。この高密度化の要求に対して磁性層に金属薄膜を用いた磁気記録媒体が提案されているが、生産性、腐食等の実用信頼性の点で充分ではなく、強磁性粉末を結合剤中に分散して支持体上に塗布したいわゆる塗布型の磁気記録媒体の方が優れる。しかしながら、金属薄膜に対して塗布型は磁性体の充填度が低いために電磁変換特性が劣る。塗布型磁気記録媒体としては強磁性酸化鉄、Co変性強磁性酸化鉄、CrO<sub>2</sub>、強磁性合金粉末を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられている。

**【0003】** これらの高密度塗布型磁気記録媒体の性能向上の為に、磁性体として特に強磁性合金粉末を用いる検討が鋭意行われてきている。磁性体の抗磁力(Hc)は従来の8mmビデオでは1400~16000eが最適値であったが、近年、ヘッドの飽和磁束密度が10000ガウスを越えるようなものが見いだされてきており、また、特開昭63-187418号公報のような手法で磁性層を薄くすることによって約21000e程度までは消去、オーバーライト適性上も問題なく、使用できるようになった。このため、より高Hcの磁性体が望まれるようになってきている。

**【0004】** しかし、Hcを高くするためには形状異方性が支配する合金針状磁性体の場合その長軸長を長くすることが有効であるが、長軸長を長くすると磁性体の粒子サイズが大きくなり、ノイズが増加し短波長出力が低下する。このため、磁性体の粒子サイズを微粒子に保ちつつ、抗磁力を高くする必要がある。このためには、長軸長を短く保ったまま、短軸長や結晶子サイズを小さくして、針状比をある一定の値にしなければならない。Hcと針状比、長軸長、短軸長、結晶子サイズにはそれぞれに最適値が存在することになる。また、 $\sigma_s$ はある程度高くなければ磁気記録媒体の磁化が不十分であり、短波長出力を確保するためにも高ければ高いほど良いが、結晶子サイズや減磁との兼ね合いで最適値がある。磁性体はこのように、単独ではHc、 $\sigma_s$ は高ければ高いほどよいし、長軸長、短軸長、結晶子サイズは短波長出力向上、ノイズ低減のために小さければ小さいほど良いことになっているが、Hcと粒子サイズとは相反する関係にあり、N<sub>2</sub>ガスによるBET法比表面積も粒子サイズと密接に関連するが、更にHcを高めるためには表面のポアが少なくなければならずHcを高くするためにはむしろ比表面積は粒子サイズに対してなるべく小さい方がよいという、それぞれに微妙な最適点が存在する。

**【0005】** また、近年実用化が進んでいるデジタル記録媒体において、連続する高密度の磁化反転においては隣接する磁化反転の間に相互干渉が生じ、孤立反転波形



に対して出力ピーク値の低下とピーク位置のずれが生じ、検出誤り（エラー）の原因となるため、記録密度の向上を妨げている。これを解決して記録密度を向上させるためには孤立反転波形の半値幅を小さくして符合間の干渉を小さくする必要がある。このためには磁性層厚みを薄くすること、 $B_r/H_c$ を小さくすること、表面粗さ低減が有効であることが分かっているが、これを具体的にどのように達成するかについては未だ知られていなかった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は電磁変換特性が良好な磁気記録媒体を提供することであり、特に記録波長が $1\mu m$ 以下の短波長出力が高い磁気記録媒体を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】われわれは上述のような磁性体とその磁気記録媒体を作る実験を通して、 $H_c$ 、 $\sigma_s$ 、長軸長、短軸長、針状比、結晶子サイズ、比表面積の微妙なバランスを探索した結果、非磁性可撓性支持体上に磁性体を結合剤中に分散した磁性層を設けてなる磁気記録媒体において、前記磁性体が $\alpha-Fe$ を主体とする強磁性合金粉末であり、その粉末抗磁力 $H_c$ が $1620$ 以上 $21000e$ （エルステッド）以下、飽和磁化量 $\sigma_s$ が $120\sim150\text{emu/g}$ 、 $N_2$ ガス吸着による比表面積が $48\sim60\text{m}^2/\text{g}$ 、長軸長 $0.08\sim0.21\mu m$ 、短軸長 $10\sim20\text{m}\mu$ 、針状比 $7\sim11$ で結晶子サイズが $110\sim170\text{\AA}$ ストームであることが、全ての磁気記録媒体特性バランス上良好であることを見いだした。

【0008】即ち本発明は上述の特定の範囲のバランスによってきわめて優れた効果を発揮するものであり具体的には $H_c$ が $21000e$ を越えると、磁気記録媒体の記録特性や消去特性が劣化して満足な短波長出力が得られない。 $H_c$ が $16200e$ 未満であると、短波長出力が低下してしまい、十分な面積記録密度が得られない。飽和磁化 $\sigma_s$ が $120\text{emu/g}$ 未満であると磁気記録媒体の飽和磁化が不十分で、出力が低下し飽和磁化が $150\text{emu/g}$ を越えると減磁が著しく、また、短軸長、結晶子サイズが大きくなりやすく、所望の微粒子化が果たせない。比表面積が $48\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、粒子サイズが大きくなり、ノイズが増加し、短波長出力が低下し、比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ を越えると粒子サイズにもよるが、非常に微粒子であるため分散が困難になり、かつ表面のポアが多くなって所望の $H_c$ が得られない。長軸長が $0.08\mu m$ 未満であると、微粒子であるがための磁性体凝集が発生し分散が困難になる。また、長軸長が $0.08\mu m$ 未満で針状比が7未満であると形状異方性による合金磁性体では所望の $H_c$ を得ることが出来ない。短軸長も同じく、 $10\text{m}\mu$ 未満になると超常磁性が支配的になり所望の $H_c$ が得られないし、酸化皮膜の厚みが全体に占める割合が増加し $\sigma_s$ が低下してしまう。結晶子サイズが1

$10\text{\AA}$ ストーム未満では短軸長と同様、超常磁性が支配する領域に近づき、所望の $H_c$ が得られない。長軸長が $0.21\mu m$ を越えると、粒子サイズが大きくなりノイズ特性や短波長出力が低下する。短軸長、結晶子サイズがそれぞれ大きすぎると、長軸長との関係で、針状比が低下し、所望の $H_c$ が得られない。以上のように、磁性体特性のバランスを考えると非常に狭い範囲が好ましい範囲であることを我々は実験的に見いだした。

【0009】本発明に使用する磁性体としては $Fe$ または $Ni$ または $Co$ を主成分（65重量%以上）とする強磁性合金微粉末が使用できる。好ましくは $\alpha-Fe$ が主成分であり、 $Ni$ が10wt%以下、 $Co$ が30wt%以下であることが好ましい。これらの強磁性粉末には所定の原子以外に $Ca$ 、 $Al$ 、 $Si$ 、 $S$ 、 $Sc$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Cu$ 、 $Y$ 、 $Mo$ 、 $Rh$ 、 $Pd$ 、 $Ag$ 、 $Sn$ 、 $Sb$ 、 $Te$ 、 $Ba$ 、 $Ta$ 、 $W$ 、 $Re$ 、 $Au$ 、 $Hg$ 、 $Pb$ 、 $Bi$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $P$ 、 $Co$ 、 $Mn$ 、 $Zn$ 、 $Ni$ 、 $Sr$ 、 $B$ 、 $Sm$ などの原子を含んでもかまわない。これらの強磁性微粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にかき処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号公報、特公昭45-18372号公報、特公昭47-22062号公報、特公昭47-22513号公報、特公昭46-28466号公報、特公昭46-38755号公報、特公昭47-4286号公報、特公昭47-12422号公報、特公昭47-17284号公報、特公昭47-18509号公報、特公昭47-18573号公報、特公昭39-10307号公報、特公昭48-39639号公報、米国特許3026215号明細書、同3031341号明細書、同3100194号明細書、同3242005号明細書、同3389014号明細書などに記載されている。

【0010】上記磁性体の中で強磁性合金微粉末については少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。強磁性合金微粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法をあげることができる。1、複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、2、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元して $Fe$ あるいは $Fe-Co$ 粒子などを得る方法、3、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、4、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に侵漬したのち乾燥させる方法、5、特に紡錘型ゲータイトを還元して得られる合金磁性粉末が好ましく、これは $pH5\sim8$ の状態第1鉄塩（例えば $FeCl_2$ ）と $NaOH$ 、 $Na_2CO_3$ 水溶液を反応させて、空気を吹き込みつつ更に常温以上の温度で酸化を行う。次いで、フィルタープレス等により $NaCl$ 、 $NaOH$ を除去した後、 $Zn$ 、 $Al$ 、 $Ni$ 、 $Si$ 、 $Co$ 、 $Nd$ 等に

よる表面処理剤、及び、公知の凝集剤、焼結防止剤（珪酸塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩）を加えて、アルカリ状態で表面処理を行う。その後オリバーフィルター等で真空濾過を行い、造粒、乾燥して、還元を行う。還元は静置式還元炉でも流動層式還元炉でもよい。還元温度は300～500℃程度にコントロールした水素気流中で行う。その後、合金に酸化皮膜を形成するために徐酸化を行うが、これは有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したもので用いることができるが、気相反応で行う方が均一な酸化皮膜が出来るので好ましい。ここで紡錘型とは錘（つむ）に似た形、即ち円柱形の両端の尖った形を言う。即ち円柱状の巻芯に糸を中央に太く、両末端に細く巻いたような形を言う。このような紡錘型とすることにより顕著に充填度が向上し好ましい。

【0011】本発明の磁性層の磁性体粒子をBET法による比表面積で表せば $48 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $52 \sim 59 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $48 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満ではノイズが高くなり、 $66 \text{ m}^2/\text{g}$ より大では表面性が得にくく好ましくない。本発明の磁性層の磁性体粒子の結晶子サイズは100～180オングストロームであり、好ましくは120～170オングストロームである。 $\sigma_s$ は $120 \text{ emu/g}$ 以上が好ましく、さらに好ましくは $120 \text{ emu/g} \sim 160 \text{ emu/g}$ である。抗磁力は $16000\text{e}$ 以上、 $21000\text{e}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $17000\text{e}$ 以上 $20000\text{e}$ 以下である。磁性体の針状比は5以上15以下が好ましく、更に好ましくは7以上12以下である。磁性粉末の角形比 $=\sigma_r/\sigma_s$ は $0.45 \sim 0.55$ 、好ましくは $0.47 \sim 0.52$ である。磁性体の含水率は $0.01 \sim 2$ 重量%とするのが好ましい。結合剤の種類によって磁性体の含水率は最適化するのが好ましい。嵩密度は $0.2 \sim 0.7 \text{ g/ml}$ が好ましく、 $0.7 \text{ g/ml}$ 以上になると磁性体の圧密過程で酸化が進みやすく、また、還元ガスの通過が不充分なので所望の $H_c$ 、 $\sigma_s$ を得ることが困難になる。嵩密度 $0.2 \text{ g/ml}$ 以下では分散が不十分になりやすい。

【0012】合金磁性体の発火点は磁性体の減磁を極力抑える為には高い方が好ましいが、酸化皮膜の厚みにより $\sigma_s$ 低下の弊害を伴う。合金磁性体の発火点は概ね90℃以上であれば十分である。磁性体のpHは用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は4～12であるが、好ましくは6～10である。磁性体は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は磁性体に対し $0.1 \sim 10$ 重量%であり、特に好ましくはアルミニウムが1～5重量%、シリコンが3重量%以下が好ましい。表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸

着が $110 \text{ mg}$ /磁性体 $1 \text{ g}$ 以下になり好ましい。特にステアリン酸の吸着量は $80 \sim 110 \text{ mg}$ /磁性体 $1 \text{ g}$ が好ましい。磁性体には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合があるが $200 \text{ ppm}$ 以下であれば特に特性に影響を与えない。 $200 \text{ ppm}$ を越えると長期保存や高温状態で保存したときに磁性層表面に塩が析出してヘッド目詰まりや走行不良の原因になる。

【0013】また、本発明に用いられる磁性体は空孔が少ないほうが好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。また形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、棒状、紡錘状、米粒状、いずれでもかまわないが、特に紡錘型が望ましい。この磁性体のSFD (Switching Field Distribution) 0.6以下を達成するためには、磁性体の $H_c$ の分布、サイズの分布を小さくする必要がある。

【0014】本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が $-100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が $1000 \sim 200000$ 、好ましくは $10000 \sim 100000$ 、重合度が約50～1000程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を上層、または下層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体の中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0015】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポ

リウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $\text{COOM}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、 $\text{OH}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{N}^+\text{R}_3$ (Rは炭化水素基)エポキシ基、 $\text{SH}$ 、 $\text{CN}$ 、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8} \text{mol/g}$ であり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{mol/g}$ である。

【0016】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製 VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製MR-105、MR110、MR-121、MR100、400X110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製パイロンUR8200、UR8300、UR-8600、UR-5500、UR-4300、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製、サンブレNSP-150、旭化成社製、サランF310、F210などがあげられる。

【0017】本発明の磁性層に用いられる結合剤は磁性体に対し、 $5 \sim 50 \text{wt}\%$ の範囲、好ましくは $10 \sim 30 \text{wt}\%$ の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は $5 \sim 40 \text{wt}\%$ 、ポリウレタン樹脂合を用いる場合は $2 \sim 20 \text{wt}\%$ 、ポリイソシアネートは $2 \sim 20 \text{wt}\%$ の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、破断伸びが $100 \sim 2000\%$ 、破断応力は $0.05 \sim 10 \text{kg/cm}^2$ 、降伏点は $0.05 \sim 10 \text{kg/cm}^2$ が好ましい。本発明の磁気記録媒体は二層以上の構成をとっても構わない。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子

量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ下層の非磁性層と上層の磁性層とで変えることはもちろん可能である。

【0018】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールNデスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで上層、下層とも用いることができる。

【0019】本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は $5 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $10 \sim 400 \text{ml}/100 \text{g}$ 、粒子径は $5 \text{m}\mu \sim 300 \text{m}\mu$ 、pHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10 \text{重量}\%$ 、タッパ密度は $0.1 \sim 1 \text{g/ml}$ 、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#10B、コンロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで 사용할ことができる。カーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量の $0.1 \sim 30 \text{重量}\%$ で用いることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは上層、下層で

その種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。例えば、下層に導電性の高いカーボンブラックを用いることにより帯電を防止し、磁性層に粒子径の大きいカーボンブラックを用い摩擦係数を下げるなどがあげられる。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0020】本発明の磁性層に用いられる有機質粉末はアクリル系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、アミン系樹脂粉末、フタリオン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂が使用される。その製法は特開昭62-18564号公報、特開昭60-255827号公報に記載されているようなものが使用できる。

【0021】本発明の磁性層に用いられる研磨剤としてはα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90重量%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~2μmが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は0.3~2g/ml、含水率は0.1~5重量%、pHは2~11、比表面積は1~30m<sup>2</sup>/g、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。

【0022】本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、Hit-55、Hit-80G、HIT-100、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、戸田工業社製、TF-100、TF-140などがあげられる。本発明に用いられる研磨剤は上層、下層で種類、量および組合せを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の磁性層表面および磁性層端面に存在する研磨剤は5個/100μm<sup>2</sup>以上が好ましい。

【0023】本発明に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングス

テングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール、（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、などが使用できる。これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、があげられる。また、アルキレンオキシド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキシド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベグダイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。

【0024】これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は中間層、磁性層でその種

類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、中間層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を中間層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

【0025】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製、NAA-102、NAA-415、NAA-312、NAA-160、NAA-180、NAA-174、NAA-175、NAA-222、NAA-34、NAA-35、NAA-171、NAA-122、NAA-142、NAA-160、NAA-173K、ヒマシ硬化脂肪酸、NAA-42、NAA-44、カチオンSA、カチオンMA、カチオンAB、カチオンBB、ナイミーンL-201、ナイミーンL-202、ナイミーンS-202、ノニオンE-208、ノニオンP-208、ノニオンS-207、ノニオンK-204、ノニオンNS-202、ノニオンNS-210、ノニオンHS-206、ノニオンL-2、ノニオンS-2、ノニオンS-4、ノニオンO-2、ノニオンLP-20R、ノニオンPP-40R、ノニオンSP-60R、ノニオンOP-80R、ノニオンOP-85R、ノニオンLT-221、ノニオンST-221、ノニオンOT-221、モノグリMB、ノニオンDS-60、アノンBF、アノンLG、ブチルステアレート、ブチルラウレート、エルカ酸、関東化学社製、オレイン酸、竹本油脂社製、FAL-205、FAL-123、新日本理化社製、エヌジェルBLO、エヌジョルBIPM、サンソサイザE4030、信越化学社製、TA-3、KF-96、KF-96L、KF96H、KF410、KF420、KF965、KF54、KF50、KF56、KF907、KF851、X-22-819、X-22-822、KF905、KF700、KF393、KF-857、KF-860、KF-865、X-22-980、KF-101、KF-102、KF-103、X-22-3710、X-22-3715、KF-910、KF-3935、ライオンアーマー社製、アーマイドP、アーマイドC、アームスリップCP、ライオン油脂社製、デュオミンTDO、日清製油社製、BA-41G、三洋化成社製、プロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400、イオネットMO-200、イオネットDL-200、イオネットDS-300、イオネ

ットDS-1000イオネットDO-200、ICI製ソルスパス3000、5000、9000、13345、22000、その他フェニルホスホン酸、安息香酸、などがあげられる。

【0026】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロリドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば磁性層と非磁性層でその種類、量を変えてもかまわない。中間層に揮発性の高い溶媒を用い表面性を向上させる、磁性層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、磁性層の溶解性パラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるがこれらの例に限られたものではないことは無論である。

【0027】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は非磁性可撓性支持体が1~100 $\mu$ m、好ましくは4~15 $\mu$ m、可撓性支持体と磁性層との間に下層の非磁性層をもうける場合は0.5 $\mu$ m~10 $\mu$ m、好ましくは1~5 $\mu$ m、磁性層は1 $\mu$ m以上10 $\mu$ m未満、可撓性支持体と磁性層との間に下層の非磁性層をもうける場合は0.05 $\mu$ m以上0.8 $\mu$ m以下、好ましくは0.08 $\mu$ m以上0.5 $\mu$ m以下、さらに好ましくは0.1 $\mu$ m以上、0.3 $\mu$ m以下である。磁性層と中間層を合わせた厚みは非磁性可撓性支持体の厚みの1/100~2倍の範囲で用いられる。また、非磁性可撓性支持体性と下層の非磁性層、磁性層との間に密着性向上のための下塗り層、を設けてもかまわない。これらの厚みは0.01~2 $\mu$ m、好ましくは0.05~0.5 $\mu$ mである。また、非磁性支持体性の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~2 $\mu$ m、好ましくは0.3~1.0 $\mu$ mである。これらの下層の非磁性層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0028】本発明に用いられる非磁性可撓性支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、アミド、芳香族ポリイミドなどの公知のフィルムが使用できる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。本発明の目的を達成するには、非磁性可撓性支持体として中心線平均表面粗さ（カットオフ値0.25mm）が0.03 $\mu$ m以下、好ましくは0.02 $\mu$ m以下、さらに好ましくは0.01 $\mu$ m以下のものを使用する必要がある。また、これらの非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1 $\mu$ m以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末があげられる。本発明に用いられる非磁性支持体のテープ走行方向のF-5値は好ましくは5~50kg/mm<sup>2</sup>、テープ幅方向のF-5値は好ましくは3~30kg/mm<sup>2</sup>であり、テープ長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

【0029】また、非磁性支持体のテープ走行方向および幅方向の100℃、30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100kg/mm<sup>2</sup>、弾性率は100~2000kg/mm<sup>2</sup>、が好ましい。

【0030】本発明には非磁性可撓性支持体と磁性層との間に下層の非磁性層を設けることができる。この下層の非磁性層には非磁性粉末と結合剤からなることが好ましくその非磁性粉末として、例えば金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機質化合物とカーボンブラックとを混合することで選択することができる。無機化合物としては例えば $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、 $\alpha$ -ゲータイト、 $\beta$ -ゲータイト、 $\gamma$ -ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、2硫化エリブデンなどが単独または組合せで使用される。特に、酸化チタン、弁柄、硫酸バリウム、酸化アルミニウムが好ましい。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.01~2 $\mu$ m

が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。非磁性粉末が粒状、球状の場合は平均粒子径が0.01 $\mu$ m以上、0.08 $\mu$ m以下、針状の場合は長軸長0.05~0.3 $\mu$ m、短軸長5 $\mu$ m~30 $\mu$ mであるものが好ましい。タップ密度は0.05~2g/ml、好ましくは0.2~1.5g/mlである。含水率は0.1~5重量%好ましくは0.2~3重量%で、pHは2~11である。比表面積は1~100m<sup>2</sup>/g、好ましくは5~70m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは7~50m<sup>2</sup>/gである。結晶子サイズは0.01 $\mu$ m~2 $\mu$ mが好ましい。DBPを用いた吸油量は5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は1~1.2、好ましくは2~8である。形状は針状、球状、サイコロ状、板状のいずれでも良い。上記の非磁性粉末は必ずしも100%純粋である必要はなく、目的に応じて表面を他の化合物で処理してもよい。その際、純度は70%以上であれば効果を減ずることにはならない。例えば、酸化チタンを用いる場合、表面をアルミナで処理することが一般的に用いられているし、弁柄の場合は0.1~10wt%の範囲でシリカ、アルミナで表面を覆って、表面の極性をコントロールすることが好ましい。強熱減量は20重量%以下であることが好ましい。本発明に用いられる上記無機粉末のモース硬度は4以上のものが好ましい。酸化チタンの製法、応用は「酸化チタン—物性と応用技術」清野 学著、技報堂出版(株)1991年に記載の方法を参考にすることができる。また、弁柄の場合は磁性酸化鉄や磁性合金を生産する場合の中間体として得られる $\alpha$ -ヘマタイトを表面処理したものを使用することが望ましい。

【0031】本発明に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製UA5600、UA5605、住友化学製AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、HIT-100、ZA-G1、日本化学工業社製、G5、G7、S-1、戸田工業社製、TF-100、TF-120、TF-140、DNS-230、DNS-235、DNA-240、DPN-245、DPN-250BX、石原産業製TTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、TTO-55G、FT-1000、FT-2000、FTL-100、FTL-200、M-1、S-1、SN-100、E-270、E-271、E272、チタン工業製ECT-52、STT-4D、STT-30D、S TT-30、STT-65C、三菱マテリアル製T-1、日本触媒NS-0、NS-3Y、NS-8Y、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、BF-1L、BF-10P、同和鉱業製DEFIC-Y、DEFIC-R、チタン工業製Y-LOPが挙げられる。

【0032】また、カーボンブラックを用いる場合はゴム用ファーンレス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は100~500m<sup>2</sup>/g、好ましくは150~40



0 m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は20~400 ml/100 g、好ましくは30~200 ml/100 gである。粒子径は5 μm~80 μm、好ましくは10~50 μm、さらに好ましくは10~40 μmである。pHは2~10、含水率は0.1~10重量%、タップ密度は0.1~1 g/mlが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製、#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、コンロンピアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アグー社製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラフト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50重量%を越えない範囲、非磁性層総重量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0033】本発明に用いられる有機質粉末はアクリル系樹脂粉末、ベンゾグアミン樹脂粉末、マミン系樹脂粉末、フタジアン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂が使用される。その製法は特開昭62-18564号公報、特開昭60-255827号公報に記載されているようなものが使用できる。これらの非磁性粉末はバインダーに対して、重量比率で20~0.1、体積比率で10~0.1の範囲で用いられる。なお、一般の磁気記録媒体において下塗層を設けることが行われているが、これは支持体と磁性層、非磁性層等の接着力を向上させるために設けられるものであって、厚さも0.5 μm以下で本発明の下層とは異なるものである。本発明においても下層と支持体との接着性を向上させるために下塗層を設けることが好ましい。

【0034】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練

工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程としてを用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより初めて本発明の磁気記録媒体の高いBrを得ることができた。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は磁性体と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30重量%以上が好ましい）および磁性体100重量部に対し15~500重量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号公報、特開平1-79274号公報に記載されている。

【0035】本発明のような重層構成の磁気記録媒体を塗布する装置、方法の例として以下のような構成を提案できる。

1、磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態にのうちに特公平1-46186号公報や特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する。

2、特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

3、特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する。

なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号公報や特開平1-236968号公報に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471号公報に開示されている数値範囲を満足する必要がある。

【0036】本発明の磁気記録媒体を得るためには強力な配向を行う必要がある。1000 G（ガウス）以上のソレノイドと2000 G以上のコバルト磁石を併用することが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように配向前に予め適度の乾燥工程を設けることが好ましい。また、ディスク媒体として本発明を適用する場合はむしろ配向をランダム化するような配向法が必要である。また、必要に応じて垂直方向の磁界を加えることにより、面内に対して斜めの磁化成分をもたせることも電磁変換特性向上のうえからは好ましい。

【0037】さらに、カレンダー処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用する。また、金属ロール同志で処理することも出来る。処理温度は、好

ましくは70℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm、さらに好ましくは300kg/cm以上であり、その際の処理速度は100m/分～500m/分で5段以上11段以下のカレンダー機が好ましい。

【0038】本発明の磁気記録媒体の磁性層面およびその反対面のSUS420Jに対する摩擦係数は好ましくは0.5以下、さらに0.3以下、表面固有抵抗は好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-12}$ オーム/sq、磁性層の0.5%伸びでの弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは100～2000kg/mm<sup>2</sup>、破断強度は好ましくは1～30kg/cm<sup>2</sup>、磁気記録媒体の弾性率は走行方向、長い方向とも好ましくは100～1500kg/mm<sup>2</sup>、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは10mg/m<sup>2</sup>以下であり、上層に含まれる残留溶媒が下層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。磁性層が有する空隙率は下層の非磁性層、磁性層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。下層の非磁性層の空隙率が磁性層の空隙率より小さいほうが好ましいが、目的により非磁性下層の空隙率を高くする方が好ましいこともある。例えば、繰り返し用途が重視されるデータ記録用磁気記録媒体では逆の方が好ましいことが多い。

【0039】本発明の磁気記録媒体の磁気特性は磁場5kOeで測定した場合、テープ走行方向の角形比は0.70以上であり、好ましくは0.80以上さらに好ましくは0.90以上である。テープ走行方向に直角な二つの方向の角型比は走行方向の角型比の80%以下となることが好ましい。磁性層のSFD (Switching Field Distribution) は0.6以下であることが好ましい。磁性層の中心線表面粗さ(3D MIRAU法) Raは1nm～10nmが好ましいが、その値は目的により適宜設定されるべきである。電磁変換特性を良好にする為にはRaは小さいほど好ましいが、走行耐久性を良好にするためには逆に大きいほど好ましい。AFM (Atomic Force Micro Scope) による評価で求めたRMS表面粗さRRMS (2乗平均粗さ) は3nm～16nmの範囲にあることが好ましい。

【0040】本発明の磁気記録媒体では二層以上の多層

構成とすることもできるが、目的に応じ上層と下層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、上層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層の弾性率を上層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

#### 【0041】

【実施例】次に本発明を実施例によって更に具体的に説明する。なお実施例中「部」との表示は「重量部」を意味する。

#### 【0042】磁性体製造方法

炭酸ソーダ(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 10kgを120kgの水に溶解した後、気泡塔方式反応槽にN<sub>2</sub>ガスを流しながら、次に塩化第一鉄(FeCl<sub>2</sub>) 8kgを30kgの水に溶解した後、この反応槽に入れて第一鉄イオンを沈澱させた。スラリー温度を35℃に保ったまま、コハク酸2kgを加えてN<sub>2</sub>ガスを空気に変更してpHを2～3に保って約2時間の反応をさせた。ついでスラリーをフィルタープレスで濾過し、中性になるまで洗浄を行い、長軸長0.2μm、軸比8、比表面積140m<sup>2</sup>/gの紡錘型ゲータイトを得た。次にこのゲータイトを固相分として2kgを取り蒸留水40リットルに珪酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、硫酸コバルト、硫酸ニッケルを加えてpH10程度で30℃に保ちつつ、十分攪拌して表面処理を行った。その後、洗浄、濾過、造粒、乾燥を経て表面処理されたゲータイトを得た。その後静置式還元炉で窒素ガス置換後、50リットル/分の水素気流中で温度を上昇し、350℃で還元した。これを更に降温しつつ窒素で置換して、更にそこへ酸素ガスを導入して徐酸化を行い、紡錘型金属磁性粉末を得た。得られた金属磁性粉末のH<sub>c</sub>は1750Oe、BET法による比表面積は55m<sup>2</sup>/g、結晶子サイズ150オングストローム、長軸長0.15μm、針状比8、σ<sub>s</sub>:125emu/gであった。抗磁力を変更するためには、還元の温度、時間と水素気流速の条件を変更することで調整した。粒子サイズの調整にはゲータイトのサイズを変更することでおこなったが、ゲータイトのサイズはpHの程度とFe<sup>++</sup>の濃度と反応時間を変更することで行った。σ<sub>s</sub>は徐酸化の際の酸素ガスの量と徐酸化温度を変更することで調整した。

【0043】上記のような条件で作製した磁性体の特性評価は以下の表1の通りである。

#### 【0044】

#### 【表1】

磁性体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
H c (Oe)	1750	1600	2200	2050	1750	1440	1750	1700	1700	1750
$\sigma_s$ (emu/g)	125	120	130	125	125	125	123	136	118	140
長軸長 ( $\mu m$ )	0.150	0.15	0.22	0.21	0.11	0.07	0.25	0.2	0.15	0.15
短軸長 ( $m\mu$ )	19	19	13	2	13	10	20	30	19	20
結晶子サイズ ( $\text{\AA}$ )	150	170	160	170	120	85	190	274	110	145
針状比	8	8	15	11	8.5	7	13	6.6	8	7.5
比表面積 ( $m^2/g$ )	55	52	52	56	55	61	53	45	58	52

【0045】実施例1～4、比較例1～6（磁性層単層）

磁性層は以下のように調製した。

強磁性金属微粉末 (組成；表参照)	100部
塩化ビニル系共重合体 -SO <sub>3</sub> Na含有量: $1 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ 重合度300	12部
ポリエステルポリウレタン樹脂 ネペンチルグリコール/カプロラクトン/リオール/MDI=0.9/2.6/1 -SO <sub>3</sub> Na基 $1 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ 含有	3部
$\alpha$ -アルミナ（粒子サイズ0.3 $\mu m$ ）	2部
カーボンブラック（粒子サイズ0.10 $\mu m$ ）	0.5部
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	2部
メチルエチルケトン	200部

【0046】上記の塗料について、各成分をラボプラストミル（東洋精機製）で混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネート3部を加え、さらに酢酸ブチル40部を加え、1  $\mu m$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層の非磁性層形成用および上層の磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調整した。得られた磁性層の厚さが3  $\mu m$ の厚みになるように、厚さ7  $\mu m$ で中心線表面粗さが0.01  $\mu m$ の

ポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000Gの磁力をもつコバルト磁石と1500Gの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、バック層を設け、その後金属ロールのみから構成される7段のカレンダで温度90℃にて250m/分で処理を行い、硬化させた後、8mmの幅にスリットし、8mmビデオテープを製造した。

【0047】実施例5～8、比較例7～12

非磁性粉体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\alpha$ -ヘマタイト 平均長軸長0.14 $\mu m$ 短軸長2.4 $m\mu$ 、 BET法による比表面積 50 $m^2/g$ pH 7 表面処理剤Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	80部
カーボンブラック 平均一次粒子径	20部 16 $m\mu$

DBP吸油量	80ml/100g	
pH	8.0	
BET法による比表面積	250m <sup>2</sup> /g	
揮発分	1.5重量%	
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体		12部
-SO <sub>3</sub> Naの極性基を5×10 <sup>-4</sup> eq/g含む		
組成比 86:13:1 重合度300		
ポリエステルポリウレタン樹脂		5部
ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI=0.9/2.6/1		
-SO <sub>3</sub> Na基 1×10 <sup>-4</sup> eq/g含有		
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (平均粒子径0.2μm)		5部
ブチルステアレート		1部
ステアリン酸		1部
メチルエチルケトン		200部

【0048】磁性層には上記のように調製した磁性層を用い、非磁性層については上記各成分をラボプラストミル（東洋精機製）で混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを1部加え、さらに酢酸ブチル40部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層の非磁性層用塗布液を調整した。得られた下層の非磁性層用塗布液を、乾燥後の厚さが2μmになるようにさらにその直後にその上に上層磁性層の厚さが0.15μmの厚みになるように、厚さ7μmで中心線表面粗さが0.01μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布

をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000Gの磁力をもつコバルト磁石と1500Gの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダーで温度90℃、カレンダー速度250m/分にて処理を行い、8mmの幅にスリットし、8mmビデオテープを製造した。

【0049】磁性層の厚みが3μmの単層の場合の結果を以下の表2及び表3に示す。

【0050】

【表2】

	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	実施例3
磁性体	A	B	C	D	E
テープHc (Oe)	1820	1615	2300	2100	1810
テープBm (ガウス)	3200	3000	3300	3200	3200
テープ角形比	0.84	0.84	0.82	0.85	0.82
テープRa (nm)	3.1	3.0	4.1	3.2	2.9
出力 (dB)	+5.5	+3.8	+4.2	+5.6	+5.8
O/W (dB)	-23	-23	-15	-22	-23.5

【0051】

【表3】

	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例4
磁性体	F	G	H	I	J
テープHc (Oe)	1380	1850	1780	1760	1800
テープBm (ガウス)	2800	3400	3550	2800	3600
テープ角形比	0.75	0.89	0.9	0.78	0.85
テープRa (nm)	3.3	3.5	4.2	3.1	3.6
出力 (dB)	+2.1	+3.1	+2.5	+3.2	+5.9
C/N比 (dB)	+1.5	+2.5	+1.3	+3.0	+4.3
O/W (dB)	-25	-23	-22	-23	-23

【0052】磁性層の厚みを0.15 $\mu$ mにした重層の場合の結果を以下の表4及び表5に示す。

【0053】

【表4】

	実施例5	比較例7	比較例8	実施例6	実施例7
磁性体	A	B	C	D	E
テープHc (Oe)	1830	1615	2300	2100	1810
テープ角形比	0.83	0.84	0.81	0.87	0.83
テープRa (nm)	2.1	2.8	3.5	2.2	2.1
出力 (dB)	+6.5	+4.1	+6.2	+6.6	+6.8
C/N比 (dB)	+5.0	+3.2	+5.5	+5.8	+5.7
O/W (dB)	-26	-26	-21	-25	-26.5

【0054】

【表5】

	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	実施例8
磁性体	F	G	H	I	J
テープHc (Oe)	1380	1850	1780	1760	1800
テープ角形比	0.74	0.90	0.91	0.77	0.85
テープRa (nm)	2.2	3.1	3.8	2.5	1.9
出力 (dB)	+2.8	+4.1	+3.5	+4.3	+7.2
C/N比 (dB)	+2.2	+3.5	+2.5	+4.0	+6.1
O/W (dB)	-28	-25	-26	-25	-25

【0055】評価方法

(BET法による比表面積) カンターゾープ (USカン

タークロム社製)を用いた。250℃、30分間窒素雰囲気中で脱水後BET一点法(分圧0.30)で測定した。

【0056】(Hc、 $\sigma_r$ 、角形比、 $\sigma_s$ )振動試料型磁束計(東英工業製)を用い、粉体試料の場合はHm10kOe、テープ試料の場合は5kOeで測定した。

【0057】(中心線平均表面粗さ)三次元表面粗さ計(WYKO社製TOPO3D)を用い、MIRAU法で250nm×250nmの面積のRa、Rrms、peak to valley値を測定した。測定波長は約650nmで球面補正、円筒補正を加えている。本測定法は非接触で測定する光干渉式の表面粗さ計である。

【0058】(AFM rms平均表面粗さ)STM(Scanning Transparent Micro Scope)の測定はDigital Instrument社のNanoscope 2を用い、トンネル電流:10nA、バイアス電圧:400mVの条件で、6 $\mu$ m×6 $\mu$ mの範囲をスキャンした。表面粗さはこの範囲のRrmsを求めて比較した。

【0059】(磁性体の長軸径、短軸径)透過型電子顕微鏡10万倍の写真により長軸、短軸の平均粒子径を求めた。

【0060】(結晶子サイズ)X線回折により(4, 4, 0)面と(2, 2, 0)面の回折線の半値幅のひろがり分から求めた。

【0061】(出力、C/N測定方法)外当て式ドラムテスターを用いた。テープヘッド相対速度は3.8m/sec、使用したヘッドはギャップ長0.2 $\mu$ m、トラック幅20 $\mu$ mの積層センダストヘッドである。使用周波数は7.6MHz(記録波長 $\lambda=0.5\mu$ m)の時の最適記録電流で再生した時の出力と6.6MHzでのノイズからC/N比とした。なお、リファレンスは富士写真フィルム製8mmビデオテープsuper AGである。

【0062】(オーバーライトO/W適性評価方法)上記ドラムテスターを用いて、消去後のサンプルにまず

1. 9MHzの正弦波記録を行いその出力をスペクトラムアナライザーを用いて測定する。その後、7.6MHzの正弦波信号を重畳記録した後の1.9MHz出力を再度スペクトラムアナライザーを用いて測定し、その差を評価した。その差が大きいほどオーバーライト(O/W)適性が良好である。記録波長が1 $\mu$ m以下のデジタル記録システムにおいては-23.5dB以下であることが好ましい。

【0063】(d、 $\sigma$ の測定方法)磁気記録媒体を長手方向に渡ってダイヤモンドカッターで約0.1 $\mu$ mの厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率10000から100000倍、好ましくは20000倍～50,000倍で観察し、その写真撮影を行なった。写真のプリントサイズはA4～A5である。その後磁性層、下層非磁性層の磁性体や非磁性粉体の形状差に注目して界面を目視判断して黒く洩どり、かつ磁性層表面も同様に黒く洩どった。その後、Zeiss社製画像処理装置IBAS 2にて洩どりをした千の間隔の長さを測定した。試料写真の長さが21cmの場合、測定を100～300回行なっている。その際の測定値の平均値をdとし、その測定値の標準偏差を $\sigma$ とした。

#### 【0064】

【発明の効果】非磁性可撓性支持体上に磁性体を結合剤中に分散した磁性層を設けてなる磁気記録媒体において、前記磁性体が $\alpha$ -Feを主体とする強磁性合金粉末であり、その粉末抗磁力Hcが16200e以上21000e以下、飽和磁化量 $\sigma_s$ が120～150emu/g、N<sub>2</sub>ガス吸着による比表面積が48～60m<sup>2</sup>/g、長軸長0.08～0.21 $\mu$ m、短軸長0.01～0.02 $\mu$ m、針状比7～11で結晶子サイズが110～170 $\text{\AA}$ ストロームであることが、全ての媒体特性バランス上良好であり、具体的にはテープHc、テープBm、テープ角形比、テープRa、出力、オーバーライト(O/W)の特性がすべて優れていることがわかった。